

Rec'd PCT/PTO 18 APR 2005

10/53906 PCT/EP 03 / 11636



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

REC'D 19 NOV 2003

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02405929.7

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:
Application no.: 02405929.7 ✓
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 30.10.02
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Verwendung von Metallkomplexverbindungen als Oxidationskatalysatoren

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C11D/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

Verwendung von Metallkomplexverbindungen als Oxidationskatalysatoren

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Metallkomplexverbindungen mit Pyrimidin-oder Triazinbispyrimidind-liganden oder Gemischen von solchen Liganden, als Oxidationskatalysatoren. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner solche Metallkomplexverbindungen enthaltende Formulierungen, neue Metallkomplexverbindungen sowie neue Liganden.

Die Metallkomplexverbindungen dienen insbesondere zur Verbesserung der Wirkung von Peroxiden, beispielsweise bei der Behandlung von Textilmaterial, ohne dabei nennenswerten Schaden an Faser und Färbungen zu verursachen.

Die Metallkomplexverbindungen können auch als Oxidationskatalysatoren mit molekularem Sauerstoff und/oder Luft, d.h. ohne Peroxidverbindungen und/oder peroxidbildenden Substanzen verwendet werden.

Peroxidhaltige Bleichmittel gelangen in Wasch- und Reinigungsprozessen seit geraumer Zeit zum Einsatz. Bei einer Flottentemperatur von 90°C oder höher wirken sie ausgezeichnet. Mit sinkender Temperatur fällt ihre Leistungsfähigkeit jedoch merklich ab. Es ist bekannt, dass diverse Übergangsmetallionen, zugesetzt in Form von geeigneten Salzen, bzw. derartige Kationen enthaltenden Koordinationsverbindungen, H_2O_2 aktivieren. Auf diesem Wege kann die bei tieferen Temperaturen mangelhafte Bleichwirkung von H_2O_2 bzw. von H_2O_2 freisetzenden Vorläufern und von andern Peroxoverbindungen gesteigert werden. Von Bedeutung für die Praxis sind dabei insbesondere jene Kombinationen aus Übergangsmetallionen und Liganden, deren Peroxidaktivierung sich in gesteigerter Oxidationsfreudigkeit bezüglich Substraten und nicht nur in einer katalaseähnlichen Disproportionierung niederschlägt. Die letztgenannte, im vorliegenden Fall eher unerwünschte Aktivierung, könnte die bei tiefen Temperaturen unzulänglichen Bleicheffekte von H_2O_2 und seinen Derivaten sogar verschlechtern.

Hinsichtlich bleichwirksamer H_2O_2 -Aktivierung werden gegenwärtig ein- und mehrkernige Varianten von Mangankomplexen mit diversen Liganden, insbesondere mit 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-Triazacyclononan und gegebenenfalls sauerstoffhaltigen Brückenliganden, als besonders wirksam angesehen. Derartige Katalysatoren sind unter Praxisbedingungen

hinreichend stabil und enthalten mit Mn^{n+} ein ökologisch unbedenkliches Metallkation. Ihr Einsatz ist aber leider mit einer erheblichen Schädigung von Farbstoffen und Fasern verbunden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, verbesserte Metallkomplexbkatalysatoren für Oxidationsprozesse bereitzustellen, welche die obigen Anforderungen erfüllen und insbesondere die Wirkung von Peroxidverbindungen auf den verschiedensten Anwendungsgebieten verbessern, ohne zu nennenswerten Schädigungen Anlass zu geben.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von mindestens einer Metallkomplexverbindung der Formel (1)



worin

Me Mangan, Titan, Eisen, Kobalt, Nickel oder Kupfer ist,

X ein koordinierender oder verbrückender Rest ist,

n und m unabhängig voneinander eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 8 bedeuten,

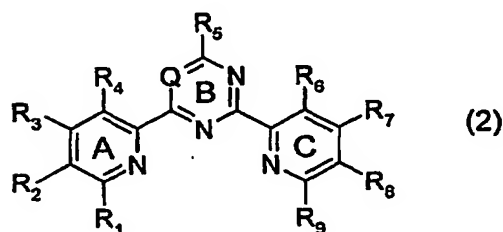
p eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 32,

z die Ladung des Metallkomplexes,

Y ein Gegenion ist,

$q = z/(\text{Ladung } Y)$, und

L ein Ligand der Formel (2)



ist, worin

Q N- oder CR_{10} -darstellt,

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ und R_{10} unabhängig voneinander je Wasserstoff;

gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl; Cyano; Halogen; Nitro; $-COOR_1$ oder -

SO_3R_{11} , worin R_{11} jeweils Wasserstoff, ein Kation oder gegebenenfalls substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl oder Aryl ist; $-\text{SR}_{12}$, $-\text{SO}_2\text{R}_{12}$ oder $-\text{OR}_{12}$, worin R_{12} jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl oder Aryl ist; $-\text{NR}_{13}\text{R}_{14}$; $-(\text{C}_1\text{-C}_6\text{alkylen})\text{-NR}_{13}\text{R}_{14}$; $-\text{N}^\oplus\text{R}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15}$; $-(\text{C}_1\text{-C}_6\text{alkylen})\text{-N}^\oplus\text{R}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15}$; $-\text{N}(\text{R}_{12})\text{-(C}_1\text{-C}_6\text{alkylen})\text{-NR}_{13}\text{R}_{14}$; $-\text{N}[(\text{C}_1\text{-C}_6\text{alkylen})\text{-NR}_{13}\text{R}_{14}]_2$; $-\text{N}(\text{R}_{12})\text{-(C}_1\text{-C}_6\text{alkylen})\text{-N}^\oplus\text{R}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15}$; $-\text{N}[(\text{C}_1\text{-C}_6\text{alkylen})\text{-N}^\oplus\text{R}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15}]_2$; $-\text{N}(\text{R}_{12})\text{-N-R}_{13}\text{R}_{14}$ oder $-\text{N}(\text{R}_{12})\text{-N}^\oplus\text{R}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15}$, worin R_{12} die oben angegebenen Bedeutungen hat und R_{13} , R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl oder Aryl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, als Katalysator für Oxidationen.

Eine spezielle Anwendung als Katalysators betrifft jeweils die Oxidation mit molekularem Sauerstoff und/oder Luft.

Geeignete Substituenten für die Alkyl-Gruppen, Aryl-Gruppen, Alkylen-Gruppen oder 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ringe sind insbesondere $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl; $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy; Hydroxyl; Sulfo; Sulfato; Halogen; Cyano; Nitro; Carboxyl; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl.

Im Falle der genannten $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkylreste für die Verbindungen der Formel (2) handelt es sich z.B. um geradkettige oder verzweigte Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl oder geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl. Bevorzugt sind $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylreste, insbesondere $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkylreste und vorzugsweise $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylreste. Die genannten Alkylreste können unsubstituiert oder z.B. durch Hydroxyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy, Sulfo oder Sulfato, insbesondere durch Hydroxyl, substituiert sein. Bevorzugt sind die entsprechenden unsubstituierten Alkylreste. Ganz besonders bevorzugt sind Methyl und Ethyl, insbesondere Methyl.

Als Arylreste für die Verbindungen der Formel (2) kommen z.B. unsubstituiertes oder durch $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, wobei die Aminogruppen gegebenenfalls

quaternisiert sein können, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl in Betracht. Bevorzugte Substituenten sind C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl oder Hydroxy.

Besonders bevorzugt sind die entsprechenden Phenylreste.

Im Falle der genannten C₁-C₆-Alkylengruppen für die Verbindungen der Formel (2) handelt es sich z.B. um geradkettige oder verzweigte Alkylreste, wie Methylen, Ethylen, n-Propylen, oder n-Butylen. Bevorzugt sind C₁-C₄-Alkylengruppen. Die genannten Alkylreste können unsubstituiert oder z.B. durch Hydroxyl, C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein.

Halogen bedeutet für die Verbindungen der Formel (1) und (2) vorzugsweise Chlor, Brom oder Fluor, wobei Chlor besonders bevorzugt ist.

Als Kationen für die Verbindungen der Formel (1) und (2) kommen z.B. Alkalikationen, wie Lithium, Kalium oder vor allem Natrium, Erdalkalitionen, wie Magnesium oder Calcium, oder Ammoniumkationen in Frage. Bevorzugt sind die entsprechenden Alkalitionen, insbesondere Natrium.

Geeignete Metallionen für Me für die Verbindungen der Formel (1) sind z.B. Mangan in den Oxidationsstufen II-V, Titan in den Oxidationsstufen III und IV, Eisen in den Oxidationsstufen I bis IV, Kobalt in den Oxidationsstufen I bis III, Nickel in den Oxidationsstufen I bis III sowie Kupfer in den Oxidationsstufen I bis III. Besonders bevorzugt ist hierbei Mangan, insbesondere Mangan in den Oxidationsstufen II bis IV, vorzugsweise in der Oxidationsstufe II. Von Interesse sind ferner Titan IV, Eisen II-IV, Cobalt II-III, Nickel II-III und Kupfer II-III, insbesondere Eisen II-IV.

Für den Rest X für die Verbindungen der Formel (1) kommen z.B. CH₃CN; H₂O; F; Cl; Br; HOO⁻; O₂²⁻; O²⁻; R₁₆COO⁻; R₁₆O⁻; LMeO⁻ oder LMeOO⁻ in Betracht, worin R₁₆ Wasserstoff, -SO₃C₁-C₄alkyl oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl ist, und für C₁-C₁₈-Alkyl, Aryl, L und Me die zuvor und im folgenden angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten. Besonders bevorzugt ist R₁₆ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; Sulfophenyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff.

Als Gegenion Y für die Verbindungen der Formel (1) kommen z.B. R₁₇COO⁻; ClO₄⁻; BF₄⁻;

PF_6^- ; $\text{R}_{17}\text{SO}_3^-$; $\text{R}_{17}\text{SO}_4^-$; SO_4^{2-} ; NO_3^- ; F^- ; Cl^- ; Br^- oder I^- in Betracht, worin R_{17} Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl ist. Für R_{17} als C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl gelten die zuvor und im folgenden angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen.

Besonders bevorzugt ist R_{17} Wasserstoff; C_1 - C_4 -Alkyl; Phenyl oder Sulfophenyl, insbesondere Wasserstoff oder 4-Sulfophenyl. Die Ladung des Gegenions Y ist dementsprechend bevorzugt 1- oder 2-, insbesondere 1-.

Y kann auch ein übliches organisches Gegenion sein, wie z.B. Citrat, Oxalat oder Tartrat.

n ist für die Verbindungen der Formel (1) vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 und insbesondere 1.

m ist für die Verbindungen der Formel (1) vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder 2, insbesondere 1.

p ist für die Verbindungen der Formel (1) vorzugsweise eine ganze Zahl mit dem Wert von 0 bis 4, insbesondere 2.

z ist für die Verbindungen der Formel (1) vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Wert von 8- bis 8+, insbesondere 4- bis 4+ und besonders bevorzugt 0 bis 4+. Ganz besonders bevorzugt ist z die Zahl 0.

q ist für die Verbindungen der Formel (1) vorzugsweise eine ganze Zahl von 0 bis 8, insbesondere 0 bis 4 und besonders bevorzugt die Zahl 0.

R_{11} in Verbindungen der Formel (2) ist bevorzugt Wasserstoff, ein Kation, C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl. Besonders bevorzugt ist R_{11} Wasserstoff, ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumkation, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumkation.

R_{12} in Verbindungen der Formel (2) ist bevorzugt Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl. Besonders bevorzugt ist R_{12} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff. Als Beispiele für den Rest der Formel $-\text{OR}_{12}$ seien Hydroxyl und C_1 - C_4 -Alkoxy, wie Methoxy und insbesondere Ethoxy, genannt.

Falls R_{13} und R_{14} in Verbindungen der Formel (2) zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, handelt es sich bevorzugt um einen unsubstituierten oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, wobei die Aminogruppen gegebenenfalls quaternisiert sein können, wobei bevorzugt die Stickstoffatome quaternisiert sind, welche nicht direkt an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebunden sind.

Der Piperazinring kann z.B. am nicht mit dem Pyridinring verbundenen N-Atom durch eine oder zwei unsubstituierte C_1 - C_4 -Alkyl und/oder substituierte C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein. Zudem sind R_{13} , R_{14} und R_{15} bevorzugt Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl. Besonders bevorzugt sind hierbei Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff.

Bevorzugt sind Liganden L der Formel (2), worin R_5 nicht Wasserstoff bedeutet.

R_5 ist in L der Formel (2) bevorzugt C_1 - C_{12} -Alkyl; unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl; Cyano; Halogen; Nitro; $-COOR_{11}$ oder $-SO_3R_{11}$, worin R_{11} jeweils Wasserstoff, ein Kation, C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl ist; $-SR_{12}$ $-SO_2R_{12}$ oder $-OR_{12}$, worin R_{12} jeweils Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl ist; $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6alkylen)-NR_{13}R_{14}$; $-N^+R_{13}R_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6alkylen)-N^+R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6alkylen)-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6alkylen)-N^+R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ oder $-N(R_{12})-N^+R_{13}R_{14}R_{15}$, worin R_{12} eine der obigen Bedeutungen haben kann und R_{13} , R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C_1 - C_4 -Alkyl und/oder substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring bilden, worin das Stickstoffatom quaternisiert sein kann:

Besonders bevorzugt in L der Formel (2) ist R_5 unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Phenyl oder Hydroxyl substituiertes Phenyl; Cyano; Nitro; $-COOR_{11}$, oder $-SO_3R_{11}$, worin R_{11} jeweils Wasserstoff, ein Kation, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl ist; $-SR_{12}$, $-SO_2R_{12}$ oder $-OR_{12}$, worin R_{12} jeweils Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl ist; $-N(CH_3)-NH_2$ oder $-NH-NH_2$; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino; oder ein unsubstituierter oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring.

Ganz besonders bevorzugt in L der Formel (2) ist R_6 C_1 - C_4 -Alkoxy; Hydroxy; unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Phenyl oder Hydroxyl substituiertes Phenyl; Hydrazin; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino; oder ein unsubstituierter oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring.

Besonders wichtig als Reste R_5 in L der Formel (2) sind C_1 - C_4 -Alkoxy; Hydroxy; Hydrazin; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino; oder der unsubstituierte oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierte Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring.

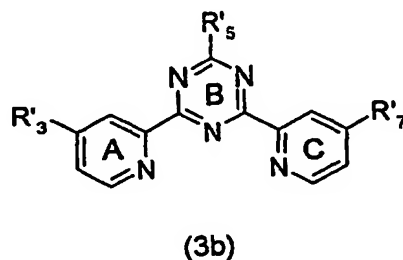
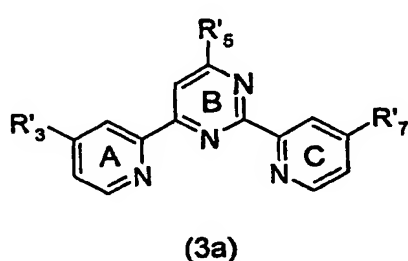
Ganz besonders wichtig als Reste R_5 in L der Formel (2) sind C_1 - C_4 -Alkoxy; Hydroxy; im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino; oder der unsubstituierte oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierte Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring. Von besonderem Interesse ist hierbei Hydroxyl.

Für R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} und in L der Formel (2) gelten hierbei die oben für R_5 angegebenen Bevorzugungen, wobei diese Reste jedoch zusätzlich Wasserstoff bedeuten können.

Gemäss einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} in L der Formel (2) Wasserstoff und R_5 in L der Formel (2) ist ein von Wasserstoff verschiedener Rest, für welchen die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

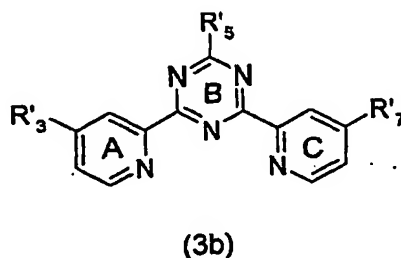
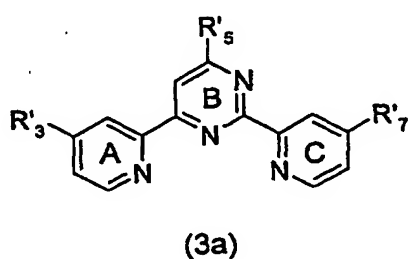
Gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind R_1 , R_2 , R_4 , R_6 , R_8 , R_9 und R_{10} in L der Formel (2) Wasserstoff und R_3 , R_5 und R_7 in L der Formel (2) sind von Wasserstoff verschiedene Reste, für welche jeweils die oben für R_5 angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Bevorzugt als Liganden L sind solche der Formel (3a) und/oder (3b)



wobei für R'_3 und R'_7 die oben für R_3 und R_7 und für R'_5 die oben für R_5 angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Besonders bevorzugt als Liganden L sind solche der Formel (3a) und/oder (3b)



worin

R'_5 C_1 - C_4 -Alkoxy; Hydroxy; im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino; oder $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$, worin R_{12} Wasserstoff; C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl ist, und R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem

sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C₁-C₄-Alkyl und/oder substituiertes C₁-C₄-Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, insbesondere einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, bilden, und

R'₃ und R'₇ unabhängig voneinander Wasserstoff; C₁-C₄-Alkoxy; Hydroxy; im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino; oder -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄; -N(R₁₂)-(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄]₂; -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄, worin

R₁₂ Wasserstoff; C₁-C₁₂-Alkyl oder unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl ist, und

R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander Wasserstoff; unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder R₁₃ und R₁₄ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C₁-C₄-Alkyl und/oder substituiertes C₁-C₄-Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, insbesondere einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, bilden,

bedeuten.

Eine ebenfalls bevorzugte Ausführung der Erfindung ist die Verwendung von mindestens einer Metallkomplexverbindung der Formel (1')



worin

Me Mangan, Titan, Eisen, Kobalt, Nickel oder Kupfer ist,

X ein koordinierender oder verbrückender Rest ist,

n und m unabhängig voneinander eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 8 bedeuten,

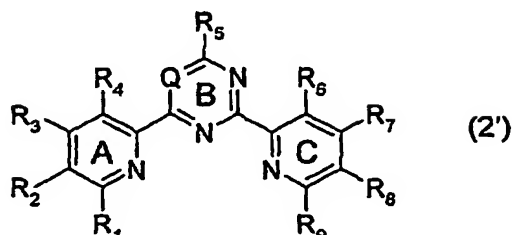
p eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 32,

z die Ladung des Metallkomplexes,

Y ein Gegenion ist,

$q = z/(\text{Ladung } Y)$, und

L' ein Ligand der Formel (2')



ist, worin

Q N oder CR₁₀ darstellt,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander je Wasserstoff; gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl; Cyano; Halogen; Nitro; -COOR₁₁ oder -SO₃R₁₁, worin R₁₁ jeweils Wasserstoff, ein Kation oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl ist; -SR₁₂, -SO₂R₁₂ oder -OR₁₂, worin R₁₂ jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl ist; -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄; -N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅; -(C₁-C₆alkylen)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅; -N(R₁₂)-(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄]₂; -N(R₁₂)-(C₁-C₆alkylen)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅; -N[(C₁-C₆alkylen)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅]₂; -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ oder -N(R₁₂)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅, worin R₁₂ die oben angegebenen Bedeutungen hat und R₁₃, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl sind, oder R₁₃ und R₁₄ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, mit der Massgabe, dass mindestens einer der Substituenten R₁ – R₁₀ ein quaternisiertes Stickstoffatom, welches nicht direkt an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, enthält, als Katalysator für Oxidationen.

Geeignete Substituenten für die Alkyl-Gruppen, Aryl-Gruppen, Alkylen-Gruppen oder 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ringe sind insbesondere C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkoxy; Hydroxyl; Sulfo; Sulfato; Halogen; Cyano; Nitro; Carboxyl; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl.

Im Falle der genannten C_1 - C_{18} -Alkylreste für die Verbindungen der Formel (2') handelt es sich z.B. um geradkettige oder verzweigte Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl oder geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl. Bevorzugt sind C_1 - C_{12} -Alkylreste, insbesondere C_1 - C_8 -Alkylreste und vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkylreste. Die genannten Alkylreste können unsubstituiert oder z.B. durch Hydroxyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Sulfo oder Sulfato, insbesondere durch Hydroxyl, substituiert sein. Bevorzugt sind die entsprechenden unsubstituierten Alkylreste. Ganz besonders bevorzugt sind Methyl und Ethyl, insbesondere Methyl.

Als Arylreste für die Verbindungen der Formel (2') kommen z.B. unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, wobei die Aminogruppen gegebenenfalls quaternisiert sein können, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl in Betracht. Bevorzugte Substituenten sind C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Phenyl oder Hydroxy.

Besonders bevorzugt sind die entsprechenden Phenylreste.

Im Falle der genannten C_1 - C_6 -Alkylengruppen für die Verbindungen der Formel (2') handelt es sich z.B. um geradkettige oder verzweigte Alkylengruppen, wie Methylen, Ethylen, n-Propylen, oder n-Butylen. Bevorzugt sind C_1 - C_4 -Alkylengruppen. Die genannten Alkylengruppen können unsubstituiert oder z.B. durch Hydroxyl, C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sein.

Halogen bedeutet für die Verbindungen der Formel (1') und (2') vorzugsweise Chlor, Brom oder Fluor, wobei Chlor besonders bevorzugt ist.

Als Kationen für die Verbindungen der Formel (1') und (2') kommen z.B. Alkalikationen, wie Lithium, Kalium oder vor allem Natrium, Erdalkalikationen, wie Magnesium oder Calcium, oder Ammoniumkationen in Frage. Bevorzugt sind die entsprechenden Alkalikationen, insbesondere Natrium.

Geeignete Metallionen für Me für die Verbindungen der Formel (1') sind z.B. Mangan in den Oxidationsstufen II-V, Titan in den Oxidationsstufen III und IV, Eisen in den Oxidationsstufen I bis IV, Kobalt in den Oxidationsstufen I bis III, Nickel in den Oxidationsstufen I bis III sowie

Kupfer in den Oxidationsstufen I bis III. Besonders bevorzugt ist hierbei Mangan, insbesondere Mangan in den Oxidationsstufen II bis IV, vorzugsweise in der Oxidationsstufe II. Von Interesse sind ferner Titan IV, Eisen II-IV, Cobalt II-III, Nickel II-III und Kupfer II-III, insbesondere Eisen II-IV.

Für den Rest X für die Verbindungen der Formel (1') kommen z.B. CH_3CN ; H_2O ; F^- ; Cl^- ; Br^- ; HOO^- ; O_2^{2-} ; O^{2-} ; $\text{R}_{16}\text{COO}^-$; R_{16}O^- ; LMeO^- oder LMeOO^- in Betracht, worin R_{16} Wasserstoff, - $\text{SO}_3\text{C}_1\text{-C}_4\text{alkyl}$ oder gegebenenfalls substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$ oder Aryl ist, und für $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, Aryl, L und Me die zuvor und im folgenden angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten. Besonders bevorzugt ist R_{16} Wasserstoff; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$; Sulfophenyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff.

Als Gegenion Y für die Verbindungen der Formel (1') kommen z.B. $\text{R}_{17}\text{COO}^-$; ClO_4^- ; BF_4^- ; PF_6^- ; $\text{R}_{17}\text{SO}_3^-$; $\text{R}_{17}\text{SO}_4^-$; SO_4^{2-} ; NO_3^- ; F^- ; Cl^- ; Br^- oder I^- in Betracht, worin R_{17} Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$ oder Aryl ist. Für R_{17} als $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$ oder Aryl gelten die zuvor und im folgenden angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen. Besonders bevorzugt ist R_{17} Wasserstoff; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$; Phenyl oder Sulfophenyl, insbesondere Wasserstoff oder 4-Sulfophenyl. Die Ladung des Gegenions Y ist dementsprechend bevorzugt 1- oder 2-, insbesondere 1-.

Y kann auch ein übliches organisches Gegenion sein, wie z.B. Citrat, Oxalat oder Tartrat.

n ist für die Verbindungen der Formel (1') vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 und insbesondere 1.

m ist für die Verbindungen der Formel (1') vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder 2, insbesondere 1.

p ist für die Verbindungen der Formel (1') vorzugsweise eine ganze Zahl mit dem Wert von 0 bis 4, insbesondere 2.

z ist für die Verbindungen der Formel (1') vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Wert von 8- bis 8+, insbesondere 4- bis 4+ und besonders bevorzugt 0 bis 4+. Ganz besonders bevorzugt ist z die Zahl 0.

q ist für die Verbindungen der Formel (1') vorzugsweise eine ganze Zahl von 0 bis 8, insbesondere 0 bis 4 und besonders bevorzugt die Zahl 0.

R_{11} in Verbindungen der Formel (2') ist bevorzugt Wasserstoff, ein Kation, C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl. Besonders bevorzugt ist R_{11} Wasserstoff, ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumkation, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumkation.

R_{12} in Verbindungen der Formel (2') ist bevorzugt Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl. Besonders bevorzugt ist R_{12} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff. Als Beispiele für den Rest der Formel $-OR_{12}$ seien Hydroxyl und C_1 - C_4 -Alkoxy, wie Methoxy und insbesondere Ethoxy, genannt.

Falls R_{13} und R_{14} in Verbindungen der Formel (2') zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden handelt es sich bevorzugt um einen unsubstituierten oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, wobei die Aminogruppen gegebenenfalls quaternisiert sein können, wobei bevorzugt die Stickstoffatome quaternisiert sind, welche nicht direkt an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebunden sind.

Der Piperazinring kann z.B. am nicht mit dem Pyridinring verbundenen N-Atom durch eine oder zwei unsubstituierte C_1 - C_4 -Alkyl und/oder substituierte C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein. Zudem sind R_{13} , R_{14} und R_{15} bevorzugt Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl. Besonders bevorzugt sind hierbei Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff.

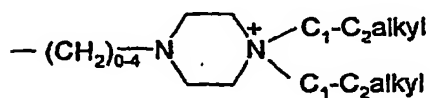
Bevorzugt sind Liganden L' der Formel (2'), worin R_5 nicht Wasserstoff bedeutet.

Bevorzugt sind Liganden L' der Formel (2'), worin R_5 bevorzugt unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Phenyl oder Hydroxyl substituiertes Phenyl; Cyano; Nitro; $-COOR_{11}$ oder $-SO_3R_{11}$ ist, worin R_{11} jeweils Wasserstoff, ein Kation, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl ist; $-SR_{12}$, $-SO_2R_{12}$ oder $-OR_{12}$ ist, worin R_{12} jeweils Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder

Phenyl ist; -N(CH₃)-NH₂ oder -NH-NH₂; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino bedeutet, worin die Stickstoffatome, vor allem die nicht an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebundenen Stickstoffatome, gegebenenfalls quaternisiert sein können; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkyl-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅ ist, worin R₁₃, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind oder R₁₃ und R₁₄ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein C₁-C₄-Alkyl oder durch mindestens ein unsubstituiertes C₁-C₄-Alkyl und/oder substituiertes C₁-C₄-Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring bilden, worin das Stickstoffatom quaternisiert sein kann; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkyl-NR₁₃R₁₄ bedeutet, worin R₁₃ und R₁₄ die oben genannten Bedeutungen haben können.

Ganz besonders bevorzugt ist R₅ in L' der Formel (2') C₁-C₄-Alkoxy; Hydroxy; unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl oder Hydroxy substituiertes Phenyl; Hydrazin; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, worin die Stickstoffatome, vor allem die nicht an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebundenen Stickstoffatome, gegebenenfalls quaternisiert sein können; oder ein unsubstituierter oder durch eine oder zwei unsubstituierte C₁-C₄-Alkyl und/oder substituierte C₁-C₄-Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder Azepanring, worin das Stickstoffatom quaternisiert sein kann.

Als ebenfalls ganz besonders bevorzugter Rest für R₅ in L' der Formel (2') sei

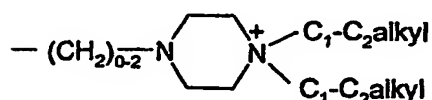


erwähnt, worin der Ring und die beiden Alkylgruppen gegebenenfalls zusätzlich substituiert sein können.

Besonders wichtig als Reste R₅ in L' der Formel (2') sind C₁-C₄-Alkoxy; Hydroxy; Hydrazin; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy-substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, worin die Stickstoffatome, vor allem die nicht an einen der drei

Pyridinringe A, B oder C gebundenen Stickstoffatome, gegebenenfalls quaternisiert sein können; oder der unsubstituierte oder durch mindestens ein C₁-C₄-Alkyl substituierte Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, wobei die Stickstoffatome gegebenenfalls quaternisiert sein können.

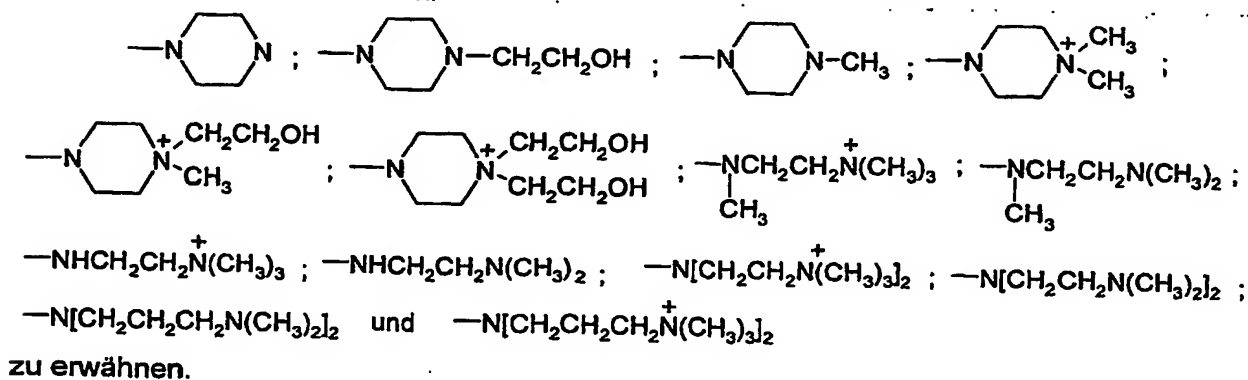
Als weiteres besonders wichtiges Beispiel für R₅ in L' der Formel (2') sei der Rest



erwähnt, worin der Ring und die beiden Alkylgruppen gegebenenfalls zusätzlich substituiert sein können.

Ganz besonders wichtig als Reste R₅ in L' der Formel (2') sind C₁-C₄-Alkoxy; Hydroxy; im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, worin die Stickstoffatome, vor allem die nicht an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebundenen Stickstoffatome, gegebenenfalls quaternisiert sein können; oder der unsubstituierte oder durch mindestens ein C₁-C₄-Alkyl substituierter Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder Azepanring, wobei die Aminogruppen gegebenenfalls quaternisiert sein können.

Als Beispiele des Restes R₅ in L' der Formel (2') sind insbesondere -OH;



Von besonderem Interesse ist hierbei Hydroxyl.

Für R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} in L' der Formel (2') gelten hierbei die oben für R_6 in L' der Formel (2') angegebenen Bevorzugungen, wobei diese Reste jedoch zusätzlich Wasserstoff bedeuten können.

Gemäss einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} in L' der Formel (2') Wasserstoff und R_5 in L' der Formel (2') ist ein von Wasserstoff verschiedener Rest, für welchen die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

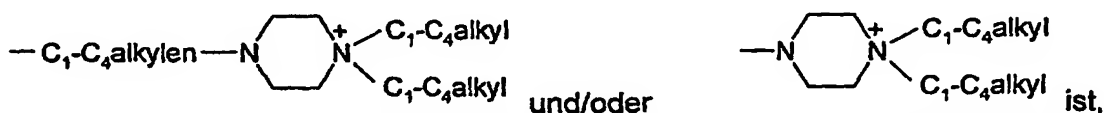
Gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} in L' der Formel (2') Wasserstoff und R_5 und R_7 sind in L' der Formel (2') von Wasserstoff verschiedene Reste, für welche jeweils die oben für R_6 angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Eine ebenfalls bevorzugte erfindungsgemässe Verwendung von mindestens einer Metallkomplexverbindung der Formel (1') als Katalysator für Oxidationen, ist dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten R_1 – R_{10} in L' der Formel (2'), bevorzugt R_3 , R_5 und/oder R_7 , einen der folgenden Reste $-(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$, worin R_{12} die oben angegebenen Bedeutungen hat und R_{13} , R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1-C_{18} -Alkyl oder Aryl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden; oder $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ worin R_{12} und R_{15} die oben angegebenen Bedeutungen haben und R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C_1-C_4 -Alkyl und/oder substituiertes C_1-C_4 -Alkyl substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, worin mindestens ein Stickstoffatom, das nicht an einen der Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, quaternisiert ist, darstellt.

Eine ebenfalls mehr bevorzugte erfindungsgemässe Verwendung von mindestens einer Metallkomplexverbindung der Formel (1') als Katalysatoren für Oxidationen, ist dadurch

gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten $R_1 - R_{10}$ in L', bevorzugt R_3 , R_5 und/oder R_7 , einen der folgenden Reste $-(C_1-C_4\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_4\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_4\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$, worin R_{12} Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl oder Aryl ist und R_{13} , R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl oder Aryl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C_1-C_4 -Alkyl und/oder substituiertes C_1-C_4 -Alkyl substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden; oder $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_4\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_4\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_4\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$, worin R_{12} Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl oder Aryl ist und R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, worin mindestens ein Stickstoffatom, das nicht an einen der Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, quaternisiert ist, darstellt.

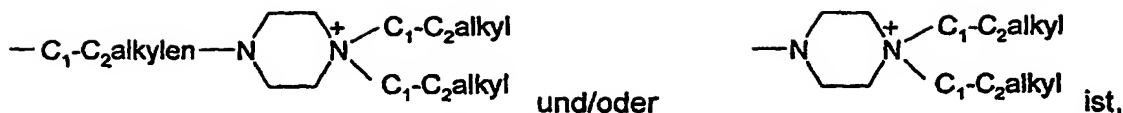
Eine ebenfalls wichtige erfindungsgemässe Verwendung von mindestens einer Metallkomplexverbindung der Formel (1') als Katalysatoren für Oxidationen, ist dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten $R_1 - R_{10}$ in L' der Formel (2'), bevorzugt R_3 , R_5 und/oder R_7 , einen Rest



worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann und worin die unabhängig voneinander unverzweigten oder verzweigten Alkylgruppen gegebenenfalls substituiert sein können.

Der Piperazinring kann gegebenenfalls auch substituiert sein.

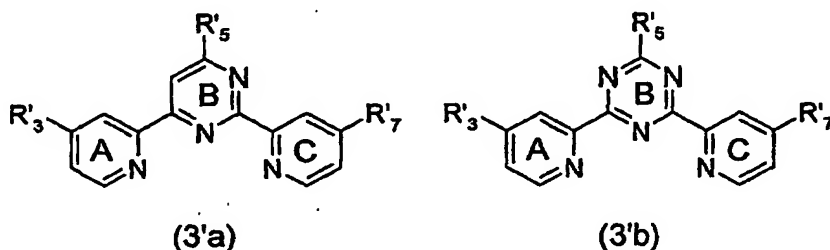
Eine ebenfalls besonders wichtige erfindungsgemässe Verwendung von mindestens einer Metallkomplexverbindung der Formel (1') als Katalysator für Oxidationen ist dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten $R_1 - R_{10}$ in L' der Formel (2'), bevorzugt R_3 , R_5 und/oder R_7 , einen Rest



worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann und worin die Alkylgruppen unabhängig voneinander gegebenenfalls substituiert sein können.

Der Piperazinring kann gegebenenfalls auch substituiert sein.

Bevorzugt als Liganden L' sind solche der Formel (3'a) und/oder (3'b)



wobei für R₃, R₅ und R₇ die oben für R₅ angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, wobei R₃ und R₇ zusätzlich Wasserstoff sein können.

Mehr bevorzugt als Liganden L' sind solche der Formel (3'a) und/oder (3'b)

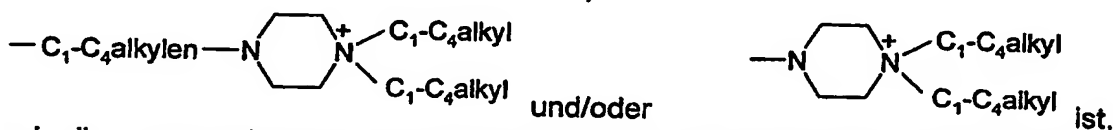
wobei für R₃, R₅ und R₇ die oben für R₅ angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, wobei R₃ und R₇ zusätzlich Wasserstoff sein können, mit der Massgabe, dass

- (i) mindestens einer der Substituenten R₃, R₅ und R₇ einen Rest
- (C₁—C₆alkylen)—N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅; —N(R₁₂)—(C₁—C₆alkylen)—N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅;
 - N[(C₁—C₆alkylen)—N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅]₂; —N(R₁₂)—N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅, worin R₁₂ die oben angegebenen Bedeutungen hat und R₁₃, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁—C₁₆-Alkyl oder Aryl sind, oder R₁₃ und R₁₄ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden; oder —NR₁₃R₁₄; —(C₁—C₆alkylen)—NR₁₃R₁₄;
 - N(R₁₂)—(C₁—C₆alkylen)—NR₁₃R₁₄; —N[(C₁—C₆alkylen)—NR₁₃R₁₄]₂; —N(R₁₂)—N—R₁₃R₁₄, worin R₁₂ und R₁₅ die oben angegebenen Bedeutungen haben und R₁₃ und R₁₄ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C₁—C₄-Alkyl und/oder substituiertes C₁—C₄-Alkyl substituierten und

gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, worin mindestens ein Stickstoffatom, das nicht an einen der Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, quaternisiert ist, darstellen.

Noch mehr bevorzugt als Liganden L' sind solche der Formel (3'a) und/oder (3'b) wobei für R₃, R₅ und R₇ die oben für R₅ angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, wobei R₃ und R₇ zusätzlich Wasserstoff sein können, mit der Massgabe, dass

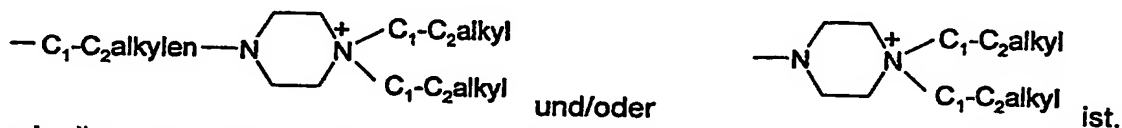
(i) mindestens einer der Substituenten R₃, R₅ und R₇ einen der Reste



worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann, und worin die unabhängig voneinander unverzweigten oder verzweigten Alkylgruppen gegebenenfalls substituiert sein können und worin der Piperazinring kann gegebenenfalls substituiert sein kann, darstellen.

Speziell bevorzugt als Liganden L' sind solche der Formel (3'a) und/oder (3'b) wobei für R₃, R₅ und R₇ die oben für R₅ angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, wobei R₃ und R₇ zusätzlich Wasserstoff sein können, mit der Massgabe, dass

(i) mindestens einer der Substituenten R₃, R₅ und R₇ einen der Reste



worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann, und worin die unabhängig voneinander unverzweigten oder verzweigten Alkylgruppen gegebenenfalls substituiert sein können und worin der Piperazinring kann gegebenenfalls substituiert sein kann, darstellen.

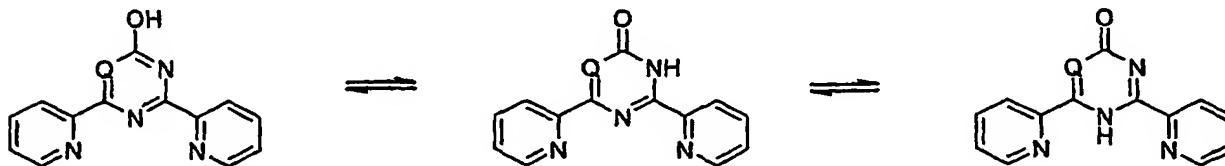
Bevorzugt als L' sind Verbindungen der Formel (2'), (3'a) und (3'b), worin 1 quaternisiertes Stickstoffatom vorhanden ist.

Ebenfalls bevorzugt als L' sind Verbindungen der Formel (2'), (3'a) und (3'b), worin 2 oder 3 quaternisierte Stickstoffatome vorhanden sind.

Besonders bevorzugt als L' sind Verbindungen der Formel (2'), (3'a) und (3'b), worin alle quaternisierte Stickstoffatome nicht direkt an einen der Pyridinringe A, B oder C gebunden sind.

Die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) und (1') können in Analogie zu bekannten Verfahren erhalten werden. Man erhält sie auf an sich bekannte Art und Weise, indem man mindestens einen Liganden L und/oder L' im gewünschten molaren Verhältnis mit einer Metall-Verbindung, insbesondere einem Metallsalz, wie dem Chlorid, zum entsprechenden Metallkomplex umsetzt. Die Umsetzung erfolgt z.B. in einem Lösungsmittel, wie Wasser oder einem niederen Alkohol, wie Ethanol, bei einer Temperatur von beispielsweise 10 bis 60°C, insbesondere bei Raumtemperatur.

Liganden L und L', welche durch Hydroxyl substituiert sind, können auch gemäss dem folgenden Schema in einer oder mehrerer tautomerer Formen formuliert werden:



Verbindungen vom Bispyridyl-Pyrimidin-Typ können auf an sich bekannte Art und Weise hergestellt werden [F.H. Case et al., J. Org. Chem. 1967, 32(5), 1591-1596]. Hierzu kann man beispielsweise einen Teil Pyridin-2-carbonsäureester und einen Teil Essigsäureester mit Natriumhydrid zur Reaktion bringen und die nach wässriger Aufarbeitung erhaltene Zwischenstufe, einen β -Ketoester, mit 2-Amidinopyridin reagieren lassen. Man erhält die entsprechenden Pyrimidinderivate, welche sich durch Umsetzung mit einem Chlorierungsmittel wie z.B. $\text{PCl}_5/\text{POCl}_3$ in die Chlorverbindungen überführen lassen. Reaktionen dieser Verbindungen mit Aminen, wahlweise in Anwesenheit eines Überschusses an redoxaktiven Übergangsmetallsalzen wie Mangan, Eisen oder Ruthenium zur Beschleunigung der Substitution, ergibt Amin-substituierte Bispyridyl-Pyrimidine. Herstellungsverfahren mit den beiden letztgenannten Metallionen sind beispielsweise in J.

Chem. Soc., Dalton Trans 1990, 1405-1409 (E.C. Constable et al) und New. J. Chem. 1992, 16, 855-867 beschrieben.

Es wurde nun gefunden, dass sich zur beschleunigten Substitution von Halogenid durch Amin am Bispyridyl-Pyrimidin-Gerüst auch katalytische Mengen an Nicht-Übergangsmetallsalzen wie z.B. Zink(II)-Salze verwenden lassen, was die Reaktionsführung und die Aufarbeitung wesentlich vereinfacht.

Verbindungen vom Bispyridyl-Triazin-Typ können analog bekannter Verfahren hergestellt werden (z.B. Patentanmeldungen EP 555180 und EP 556156 oder F.H. Case et al., J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 905-906), indem man beispielsweise zwei Teile 2-Cyanopyridin mit Harnstoff oder Guanidin und einer Base zur Reaktion bringt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue Metallkomplexverbindungen der Formel (1a)



worin

Me Mangan, Titan, Eisen, Kobalt, Nickel oder Kupfer ist,

X ein koordinierender oder verbrückender Rest ist,

n und m unabhängig voneinander eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 8 bedeuten,

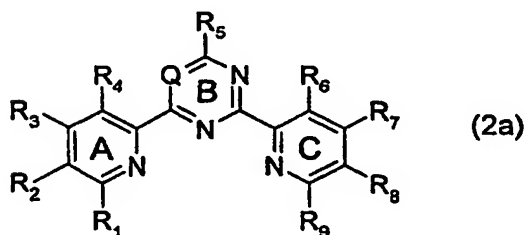
p eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 32,

z die Ladung des Metallkomplexes,

Y ein Gegenion ist,

q = z/(Ladung Y), und

L ein Ligand der Formel (2a)



ist, worin

Q N oder CR₁₀ darstellt,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander je Wasserstoff; gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl; Cyano; Halogen; Nitro; -COOR₁ oder -SO₃R₁₁, worin R₁₁ jeweils Wasserstoff, ein Kation oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl ist; -SR₁₂, -SO₂R₁₂ oder -OR₁₂, worin R₁₂ jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl ist; -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄; -N[®]R₁₃R₁₄R₁₅; -(C₁-C₆alkylen)-N[®]R₁₃R₁₄R₁₅; -N(R₁₂)-(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄]₂; -N(R₁₂)-(C₁-C₆alkylen)-N[®]R₁₃R₁₄R₁₅; -N[(C₁-C₆alkylen)-N[®]R₁₃R₁₄R₁₅]₂; -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ oder -N(R₁₂)-N[®]R₁₃R₁₄R₁₅, worin R₁₂ die oben angegebenen Bedeutungen hat und R₁₃, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl sind, oder R₁₃ und R₁₄ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden.

Geeignete Substituenten für die Alkyl-Gruppen, Aryl-Gruppen, Alkylen-Gruppen oder 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ringe sind insbesondere C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkoxy; Hydroxyl; Sulfo; Sulfato; Halogen; Cyano; Nitro; Carboxyl; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl.

Im Falle der genannten C₁-C₁₈-Alkylreste für die Verbindungen der Formel (2a) handelt es sich z.B. um geradkettige oder verzweigte Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl oder geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl. Bevorzugt sind C₁-C₁₂-Alkylreste, insbesondere C₁-C₈-Alkylreste und vorzugsweise C₁-C₄-Alkylreste. Die genannten Alkylreste können unsubstituiert oder z.B. durch Hydroxyl, C₁-C₄-Alkoxy, Sulfo oder Sulfato, insbesondere durch Hydroxyl, substituiert sein. Bevorzugt sind die entsprechenden unsubstituierten Alkylreste. Ganz besonders bevorzugt sind Methyl und Ethyl, insbesondere Methyl.

Als Arylreste für die Verbindungen der Formel (2a) kommen z.B. unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, wobei die Aminogruppen gegebenenfalls

quaternisiert sein können, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl in Betracht. Bevorzugte Substituenten sind C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl oder Hydroxy.

Besonders bevorzugt sind die entsprechenden Phenylreste.

Im Falle der genannten C₁-C₆-Alkylengruppen für die Verbindungen der Formel (2a) handelt es sich z.B. um geradkettige oder verzweigte Alkylreste, wie Methylen, Ethylen, n-Propylen, oder n-Butylen. Bevorzugt sind C₁-C₄-Alkylengruppen. Die genannten Alkylreste können unsubstituiert oder z.B. durch Hydroxyl, C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein.

Halogen für die Verbindungen der Formel (1a) und (2a) bedeutet vorzugsweise Chlor, Brom oder Fluor, wobei Chlor besonders bevorzugt ist.

Als Kationen für die Verbindungen der Formel (1a) und (2a) kommen z.B. Alkalikationen, wie Lithium, Kalium oder vor allem Natrium, Erdalkalikationen, wie Magnesium oder Calcium, oder Ammoniumkationen in Frage. Bevorzugt sind die entsprechenden Alkalikationen, insbesondere Natrium.

Geeignete Metallionen für Me für die Verbindungen der Formel (1a) sind z.B. Mangan in den Oxidationsstufen II-V, Titan in den Oxidationsstufen III und IV, Eisen in den Oxidationsstufen I bis IV, Kobalt in den Oxidationsstufen I bis III, Nickel in den Oxidationsstufen I bis III sowie Kupfer in den Oxidationsstufen I bis III. Besonders bevorzugt ist hierbei Mangan, insbesondere Mangan in den Oxidationsstufen II bis IV, vorzugsweise in der Oxidationsstufe II. Von Interesse sind ferner Titan IV, Eisen II-IV, Cobalt II-III, Nickel II-III und Kupfer II-III, insbesondere Eisen II-IV.

Für den Rest X für die Verbindungen der Formel (1a) kommen z.B. CH₃CN; H₂O; F⁻; Cl⁻; Br⁻; HOO⁻; O₂²⁻; O²⁻; R₁₆COO⁻; R₁₆O⁻; LMeO⁻ oder LMeOO⁻ in Betracht, worin R₁₆ Wasserstoff, -SO₃C₁-C₄alkyl oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl ist, und für C₁-C₁₈-Alkyl, Aryl, L und Me die zuvor und im folgenden angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten. Besonders bevorzugt ist R₁₆ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; Sulfophenyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff.

Als Gegenion Y für die Verbindungen der Formel (1a) kommen z.B. $R_{17}COO^-$; ClO_4^- ; BF_4^- ; PF_6^- ; $R_{17}SO_3^-$; $R_{17}SO_4^-$; SO_4^{2-} ; NO_3^- ; F^- ; Cl^- ; Br^- oder I^- in Betracht, worin R_{17} Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl ist. Für R_{17} als C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl gelten die zuvor und im folgenden angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen. Besonders bevorzugt ist R_{17} Wasserstoff; C_1 - C_4 -Alkyl; Phenyl oder Sulfophenyl, insbesondere Wasserstoff oder 4-Sulfophenyl. Die Ladung des Gegenions Y ist dementsprechend bevorzugt 1- oder 2-, insbesondere 1-. Y kann auch ein übliches organisches Gegenion sein, wie z.B. Citrat, Oxalat oder Tartrat.

n ist für die Verbindungen der Formel (1a) vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 und insbesondere 1.

m ist für die Verbindungen der Formel (1a) vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder 2, insbesondere 1.

p ist für die Verbindungen der Formel (1a) vorzugsweise eine ganze Zahl mit dem Wert von 0 bis 4, insbesondere 2.

z ist für die Verbindungen der Formel (1a) vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Wert von 8- bis 8+, insbesondere 4- bis 4+ und besonders bevorzugt 0 bis 4+. Ganz besonders bevorzugt ist z die Zahl 0.

q ist für die Verbindungen der Formel (1a) vorzugsweise eine ganze Zahl von 0 bis 8, insbesondere 0 bis 4 und besonders bevorzugt die Zahl 0.

R_{11} in Verbindungen der Formel (2a) ist bevorzugt Wasserstoff, ein Kation, C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl. Besonders bevorzugt ist R_{11} Wasserstoff, ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumkation, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumkation.

R_{12} in Verbindungen der Formel (2a) ist bevorzugt Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl. Besonders bevorzugt ist R_{12} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl,

vorzugsweise Wasserstoff. Als Beispiele für den Rest der Formel $-OR_{12}$ seien Hydroxyl und C_1 - C_4 -Alkoxy, wie Methoxy und insbesondere Ethoxy, genannt.

Falls R_{13} und R_{14} in Verbindungen der Formel (2a) zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden handelt es sich bevorzugt um einen unsubstituierten oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, wobei die Aminogruppen gegebenenfalls quaternisiert sein können, wobei bevorzugt die Stickstoffatome quaternisiert sind, welche nicht direkt an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebunden sind.

Der Piperazinring kann z.B. am nicht mit dem Pyridinring verbundenen N-Atom durch eine oder zwei unsubstituierte C_1 - C_4 -Alkyl und/oder substituierte C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein. Zudem sind R_{13} , R_{14} und R_{15} bevorzugt Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl. Besonders bevorzugt sind hierbei Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff.

Bevorzugt sind Liganden L der Formel (2a), worin R_5 nicht Wasserstoff bedeutet.

R_5 ist in L der Formel (2a) bevorzugt C_1 - C_{12} -Alkyl; unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl; Cyano; Halogen; Nitro; $-COOR_{11}$ oder $-SO_3R_{11}$, worin R_{11} jeweils Wasserstoff, ein Kation, C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl ist; $-SR_{12}$ $-SO_2R_{12}$ oder $-OR_{12}$, worin R_{12} jeweils Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl ist; $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6alkylen)-NR_{13}R_{14}$; $-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6alkylen)-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6alkylen)-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6alkylen)-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ oder $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$, worin R_{12} eine der obigen Bedeutungen haben kann und R_{13} , R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C_1 - C_4 -Alkyl und/oder substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl substituierten Pyrrolidin-,

Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring bilden, worin das Stickstoffatom quaternisiert sein kann.

Besonders bevorzugt in L der Formel (2a) ist R_5 unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Phenyl oder Hydroxyl substituiertes Phenyl; Cyano; Nitro; $-COOR_{11}$ oder $-SO_3R_{11}$, worin R_{11} jeweils Wasserstoff, ein Kation, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl ist; $-SR_{12}$, $-SO_2R_{12}$ oder $-OR_{12}$, worin R_{12} jeweils Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl ist; $-N(CH_3)-NH_2$ oder $-NH-NH_2$; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino; oder ein unsubstituierter oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierter Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring.

Ganz besonders bevorzugt in L der Formel (2a) ist R_5 C_1 - C_4 -Alkoxy; Hydroxy; unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Phenyl oder Hydroxyl substituiertes Phenyl; Hydrazin; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino; oder ein unsubstituierter oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierter Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring.

Besonders wichtig als Reste R_5 in L der Formel (2a) sind C_1 - C_4 -Alkoxy; Hydroxy; Hydrazin; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino; oder der unsubstituierte oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierte Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring.

Ganz besonders wichtig als Reste R_5 in L der Formel (2a) sind C_1 - C_4 -Alkoxy; Hydroxy; im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino; oder der unsubstituierte oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierte Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring. Von besonderem Interesse ist hierbei Hydroxyl.

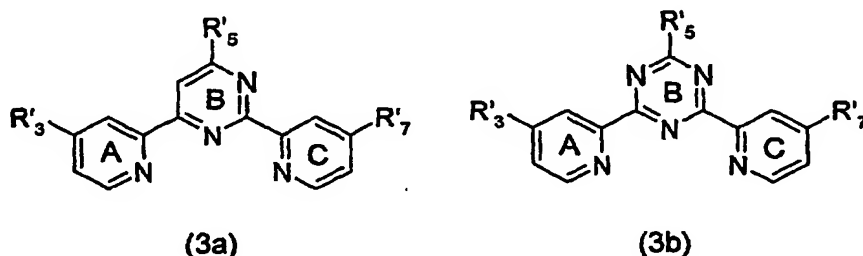
Für R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} in L der Formel (2a) gelten hierbei die oben für R_5 angegebenen Bevorzugungen, wobei diese Reste jedoch zusätzlich Wasserstoff bedeuten können.

Gemäss einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} in L der Formel (2a) Wasserstoff und R_5 in L der Formel (2a) ist ein von

Wasserstoff verschiedener Rest, für welchen die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

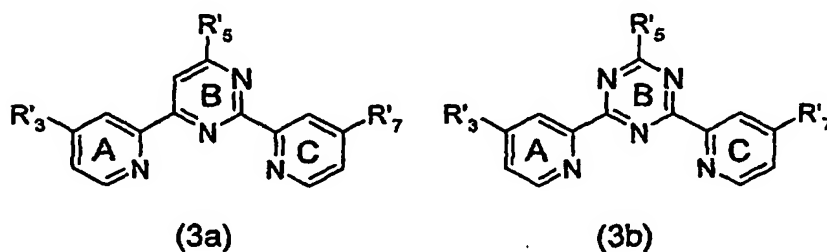
Gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind R_1 , R_2 , R_4 , R_6 , R_8 , R_9 und R_{10} in L der Formel (2a) Wasserstoff und R_3 , R_5 und R_7 in L der Formel (2a) sind von Wasserstoff verschiedene Reste, für welche jeweils die oben für R_5 angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Bevorzugt als Liganden L sind solche der Formel (3a) und/oder (3b)



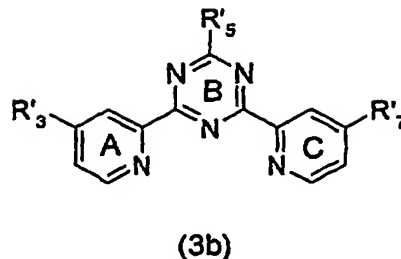
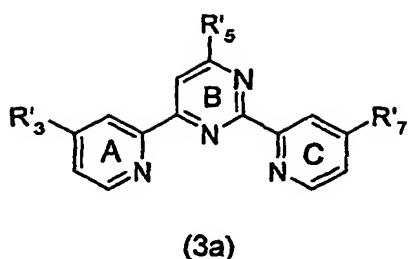
wobei für R'_3 und R'_5 die oben für R_3 und R_5 und für R'_7 die oben für R_6 angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Mehr bevorzugte Metallkomplexe, besonders Mangan(II)- und/oder Eisen(II)-Komplexe, der Formel (1a) enthalten als Liganden L solche der Formel (3a) und/oder (3b)



wobei für R'_3 , R'_5 und R'_7 die oben für R_5 angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, wobei R'_3 und R'_7 zusätzlich Wasserstoff sein können.

Speziell bevorzugte Metallkomplexe, besonders Mangan(II)- und/oder Eisen(II)-Komplexe, der Formel (1a) enthalten als Liganden L solche der Formel (3a) und/oder (3b)



worin

R'_5 C_1 - C_4 -Alkoxy; Hydroxy; im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino; oder $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$,
worin

R_{12} Wasserstoff; C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl ist, und

R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff; unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C_1 - C_4 -Alkyl und/oder substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, insbesondere einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, bilden, und

R'_3 und R'_7 unabhängig voneinander Wasserstoff; C_1 - C_4 -Alkoxy; Hydroxy; im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino; oder $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$, worin

R_{12} Wasserstoff; C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl ist, und

R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen

mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C₁-C₄-Alkyl und/oder substituiertes C₁-C₄-Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, insbesondere einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, bilden,

bedeuten.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue Metallkomplexverbindungen der Formel (1'a)



worin

Me Mangan, Titan, Eisen, Kobalt, Nickel oder Kupfer ist,

X ein koordinierender oder verbrückender Rest ist,

n und m unabhängig voneinander eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 8 bedeuten,

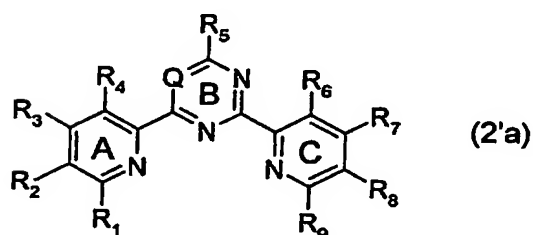
p eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 32,

z die Ladung des Metallkomplexes,

Y ein Gegenion ist,

q = z/(Ladung Y), und

L' ein Ligand der Formel (2'a)



ist, worin

Q N oder CR₁₀ darstellt,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander je Wasserstoff; gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl; Cyano; Halogen; Nitro; -COOR₁₁ oder -SO₃R₁₁, worin R₁₁ jeweils Wasserstoff, ein Kation oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl ist; -SR₁₂, -SO₂R₁₂ oder -OR₁₂, worin R₁₂ jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl ist; -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄;

$-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_8\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_8\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$;
 $-N[(C_1-C_8\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-(C_1-C_8\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$;
 $-N[(C_1-C_8\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ oder $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$, worin R_{12} die oben angegebenen Bedeutungen hat und R_{13} , R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1-C_{18} -Alkyl oder Aryl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, mit der Massgabe, dass mindestens einer der Substituenten $R_1 - R_{10}$ ein quaternisiertes Stickstoffatom, welches nicht direkt an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, enthält.

Geeignete Substituenten für die Alkyl-Gruppen, Aryl-Gruppen, Alkylen-Gruppen oder 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ringe sind insbesondere C_1-C_4 -Alkyl; C_1-C_4 -Alkoxy; Hydroxyl; Sulfo; Sulfato; Halogen; Cyano; Nitro; Carboxyl; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1-C_4 -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl.

Im Falle der genannten C_1-C_{18} -Alkylreste für die Verbindungen der Formel (2'a) handelt es sich z.B. um geradkettige oder verzweigte Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl oder geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl. Bevorzugt sind C_1-C_{12} -Alkylreste, insbesondere C_1-C_8 -Alkylreste und vorzugsweise C_1-C_4 -Alkylreste. Die genannten Alkylreste können unsubstituiert oder z.B. durch Hydroxyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Sulfo oder Sulfato, insbesondere durch Hydroxyl, substituiert sein. Bevorzugt sind die entsprechenden unsubstituierten Alkylreste. Ganz besonders bevorzugt sind Methyl und Ethyl, insbesondere Methyl.

Als Arylreste für die Verbindungen der Formel (2'a) kommen z.B. unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1-C_4 -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, wobei die Aminogruppen gegebenenfalls quaternisiert sein können, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl in Betracht. Bevorzugte Substituenten sind C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Phenyl oder Hydroxy.

Besonders bevorzugt sind die entsprechenden Phenylreste.

Im Falle der genannten C_1 - C_8 -Alkylengruppen für die Verbindungen der Formel (2'a) handelt es sich z.B. um geradkettige oder verzweigte Alkylreste, wie Methylen, Ethylen, n-Propylen, oder n-Butylen. Bevorzugt sind C_1 - C_4 -Alkylengruppen. Die genannten Alkylreste können unsubstituiert oder z.B. durch Hydroxyl, C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sein.

Halogen für die Verbindungen der Formel (1'a) und (2'a) bedeutet vorzugsweise Chlor, Brom oder Fluor, wobei Chlor besonders bevorzugt ist.

Als Kationen für die Verbindungen der Formel (1'a) und (2'a) kommen z.B. Alkalikationen, wie Lithium, Kalium oder vor allem Natrium, Erdalkalikationen, wie Magnesium oder Calcium, oder Ammoniumkationen in Frage. Bevorzugt sind die entsprechenden Alkalikationen, insbesondere Natrium.

Geeignete Metallionen für Me für die Verbindungen der Formel (1'a) sind z.B. Mangan in den Oxidationsstufen II-V, Titan in den Oxidationsstufen III und IV, Eisen in den Oxidationsstufen I bis IV, Kobalt in den Oxidationsstufen I bis III, Nickel in den Oxidationsstufen I bis III sowie Kupfer in den Oxidationsstufen I bis III. Besonders bevorzugt ist hierbei Mangan, insbesondere Mangan in den Oxidationsstufen II bis IV, vorzugsweise in der Oxidationsstufe II. Von Interesse sind ferner Titan IV, Eisen II-IV, Cobalt II-III, Nickel II-III und Kupfer II-III, insbesondere Eisen II-IV.

Für den Rest X für die Verbindungen der Formel (1'a) kommen z.B. CH_3CN ; H_2O ; F^- ; Cl^- ; Br^- ; HOO^- ; O_2^{2-} ; O^{2-} ; $R_{16}COO^-$; $R_{16}O^-$; $LMeO^-$ oder $LMeOO^-$ in Betracht, worin R_{16} Wasserstoff, - SO_3C_1 - C_4 alkyl oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl ist, und für C_1 - C_{18} -Alkyl, Aryl, L und Me die zuvor und im folgenden angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten. Besonders bevorzugt ist R_{16} Wasserstoff; C_1 - C_4 -Alkyl; Sulfophenyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff.

Als Gegenion Y für die Verbindungen der Formel (1'a) kommen z.B. $R_{17}COO^-$; ClO_4^- ; BF_4^- ; PF_6^- ; $R_{17}SO_3^-$; $R_{17}SO_4^-$; SO_4^{2-} ; NO_3^- ; F^- ; Cl^- ; Br^- oder I^- in Betracht, worin R_{17} Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl ist. Für R_{17} als C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl gelten die zuvor und im folgenden angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen. Besonders bevorzugt ist R_{17} Wasserstoff; C_1 - C_4 -Alkyl; Phenyl oder Sulfophenyl,

insbesondere Wasserstoff oder 4-Sulfophenyl. Die Ladung des Gegenions Y ist dementsprechend bevorzugt 1- oder 2-, insbesondere 1-.

Y kann auch ein übliches organisches Gegenion sein, wie z.B. Citrat, Oxalat oder Tartrat.

n ist für die Verbindungen der Formel (1'a) vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 und insbesondere 1.

m ist für die Verbindungen der Formel (1'a) vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder 2, insbesondere 1.

p ist für die Verbindungen der Formel (1'a) vorzugsweise eine ganze Zahl mit dem Wert von 0 bis 4, insbesondere 2.

z ist für die Verbindungen der Formel (1'a) vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Wert von 8- bis 8+, insbesondere 4- bis 4+ und besonders bevorzugt 0 bis 4+. Ganz besonders bevorzugt ist z die Zahl 0.

q ist für die Verbindungen der Formel (1'a) vorzugsweise eine ganze Zahl von 0 bis 8, insbesondere 0 bis 4 und besonders bevorzugt die Zahl 0.

R₁₁ für die Verbindungen der Formel (2'a) ist bevorzugt Wasserstoff, ein Kation, C₁-C₁₂-Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl. Besonders bevorzugt ist R₁₁ Wasserstoff, ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumkation, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumkation.

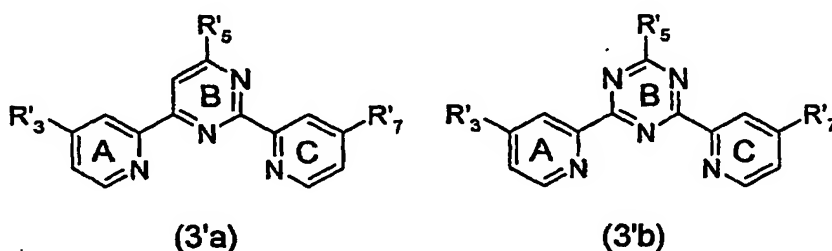
R₁₂ für die Verbindungen der Formel (2'a) ist bevorzugt Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl. Besonders bevorzugt ist R₁₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff. Als Beispiele für den Rest der Formel -OR₁₂ seien Hydroxyl und C₁-C₄-Alkoxy, wie Methoxy und insbesondere Ethoxy, genannt.

Falls R₁₃ und R₁₄ für die Verbindungen der Formel (2'a) zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden handelt es sich bevorzugt um einen unsubstituierten oder durch C₁-C₄-Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-,

Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, wobei die Aminogruppen gegebenenfalls quaternisiert sein können, wobei bevorzugt die Stickstoffatome quaternisiert sind, welche nicht direkt an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebunden sind.

Der Piperazinring kann z.B. am nicht mit dem Pyridinring verbundenen N-Atom durch eine oder zwei unsubstituierte C₁-C₄-Alkyl und/oder substituierte C₁-C₄-Alkyl substituiert sein. Zudem sind R₁₃, R₁₄ und R₁₅ bevorzugt Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl. Besonders bevorzugt sind hierbei Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff.

Bevorzugt als Liganden L' sind solche der Formel (3'a) und/oder (3'b)



wobei für R'₃, R'₅ und R'₇ die oben für R₅ angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, wobei R'₃ und R'₇ zusätzlich Wasserstoff sein können.

Mehr bevorzugt als Liganden L' sind solche der Formel (3'a) und/oder (3'b)

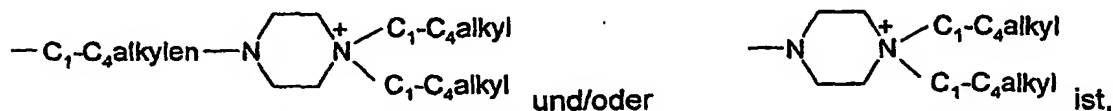
wobei für R'₃, R'₅ und R'₇ die oben für R₅ angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, wobei R'₃ und R'₇ zusätzlich Wasserstoff sein können, mit der Massgabe, dass

- (i) mindestens einer der Substituenten R'₃, R'₅ und R'₇ einen Rest
- (C₁-C₆alkylen)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅; -N(R₁₂)-(C₁-C₆alkylen)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅;
 - N[(C₁-C₆alkylen)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅]₂; -N(R₁₂)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅, worin R₁₂ die oben angegebenen Bedeutungen hat und R₁₃, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl sind, oder R₁₃ und R₁₄ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden; oder -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄;
 - N(R₁₂)-(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄]₂; -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄, worin R₁₂ und R₁₅ die oben angegebenen Bedeutungen haben und R₁₃ und R₁₄ zusammen

mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C₁-C₄-Alkyl und/oder substituiertes C₁-C₄-Alkyl substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, worin mindestens ein Stickstoffatom, das nicht an einen der Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, quaternisiert ist, darstellen.

Noch mehr bevorzugt als Liganden L' sind solche der Formel (3'a) und/oder (3'b) wobei für R'₃, R'₅ und R'₇ die oben für R₅ angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, wobei R'₃ und R'₇ zusätzlich Wasserstoff sein können, mit der Massgabe, dass

(i) mindestens einer der Substituenten R'₃, R'₅ und R'₇ einen der Reste



worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann, und worin die unabhängig voneinander unverzweigten oder verzweigten Alkylgruppen gegebenenfalls substituiert sein können und worin der Piperazinring kann gegebenenfalls substituiert sein kann, darstellen.

Speziell bevorzugt als Liganden L' sind solche der Formel (3'a) und/oder (3'b) wobei für R'₃, R'₅ und R'₇ die oben für R₅ angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, wobei R'₃ und R'₇ zusätzlich Wasserstoff sein können, mit der Massgabe, dass

(i) mindestens einer der Substituenten R'₃, R'₅ und R'₇ einen der Reste



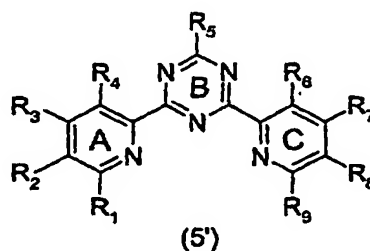
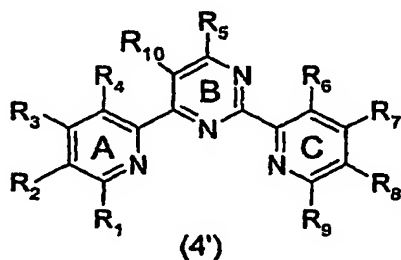
worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann, und worin die unabhängig voneinander unverzweigten oder verzweigten Alkylgruppen gegebenenfalls substituiert sein können und worin der Piperazinring kann gegebenenfalls substituiert sein kann, darstellen.

Bevorzugt als L' sind Verbindungen der Formel (2'), (3'a) und (3'b), worin 1 quaternisiertes Stickstoffatom vorhanden ist.

Ebenfalls bevorzugt als L' sind Verbindungen der Formel (2'), (3'a) und (3'b), worin 2 oder 3 quaternisierte Stickstoffatome vorhanden sind.

Besonders bevorzugt als L' sind Verbindungen der Formel (2'), (3'a) und (3'b), worin alle quaternisierte Stickstoffatome nicht direkt an einen der Pyridinringe A, B oder C gebunden sind.

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellen die neuen Liganden L' der Formeln (4') und (5')



dar, worin

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ und R_{10} unabhängig voneinander je Wasserstoff; gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl; Cyano; Halogen; Nitro; $-COOR_1$ oder $-SO_3R_{11}$, worin R_{11} jeweils Wasserstoff, ein Kation oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl ist; $-SR_{12}$, $-SO_2R_{12}$ oder $-OR_{12}$, worin R_{12} jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl ist; $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ oder $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$, worin R_{12} die oben angegebenen Bedeutungen hat und R_{13}, R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, mit der Massgabe, dass mindestens einer der Substituenten $R_1 - R_{10}$ ein quaternisiertes Stickstoffatom, welches nicht direkt an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, enthält, bedeuten.

Geeignete Substituenten für die Alkyl-Gruppen, Aryl-Gruppen, Alkylen-Gruppen oder 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ringe sind insbesondere C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkoxy; Hydroxyl; Sulfo; Sulfato; Halogen; Cyano; Nitro; Carboxyl; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl.

Im Falle der genannten C₁-C₁₈-Alkylreste für die Verbindungen der Formeln (4') und (5') handelt es sich z.B. um geradkettige oder verzweigte Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl oder geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl. Bevorzugt sind C₁-C₁₂-Alkylreste, insbesondere C₁-C₈-Alkylreste und vorzugsweise C₁-C₄-Alkylreste. Die genannten Alkylreste können unsubstituiert oder z.B. durch Hydroxyl, C₁-C₄-Alkoxy, Sulfo oder Sulfato, insbesondere durch Hydroxyl, substituiert sein. Bevorzugt sind die entsprechenden unsubstituierten Alkylreste. Ganz besonders bevorzugt sind Methyl und Ethyl, insbesondere Methyl.

Als Arylreste für die Verbindungen der Formeln (4') und (5') kommen z.B. unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, wobei die Aminogruppen gegebenenfalls quaternisiert sein können, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl in Betracht. Bevorzugte Substituenten sind C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl oder Hydroxy.

Besonders bevorzugt sind die entsprechenden Phenylreste.

Im Falle der genannten C₁-C₆-Alkylengruppen für die Verbindungen der Formel (4') und (5') handelt es sich z.B. um geradkettige oder verzweigte Alkylenreste, wie Methylen, Ethylen, n-Propylen, oder n-Butylen. Bevorzugt sind C₁-C₄-Alkylengruppen. Die genannten Alkylenreste können unsubstituiert oder z.B. durch Hydroxyl, C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein.

Als Kationen für die Verbindungen der Formel (4') und (5') kommen z.B. Alkalikationen, wie Lithium, Kalium oder vor allem Natrium, Erdalkalikation, wie Magnesium oder Calcium, oder Ammoniumkationen in Frage. Bevorzugt sind die entsprechenden Alkalikationen, insbesondere Natrium.

Halogen bedeutet für die Verbindungen der Formeln (4') und (5') vorzugsweise Chlor, Brom oder Fluor, wobei Chlor besonders bevorzugt ist.

R_{11} in Verbindungen der Formeln (4') und (5') ist bevorzugt Wasserstoff, ein Kation, C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl. Besonders bevorzugt ist R_{11} Wasserstoff, ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumkation, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumkation.

R_{12} in Verbindungen der Formeln (4') und (5') ist bevorzugt Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl. Besonders bevorzugt ist R_{12} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff. Als Beispiele für den Rest der Formel $-OR_{12}$ seien Hydroxyl und C_1 - C_4 -Alkoxy, wie Methoxy und insbesondere Ethoxy, genannt.

Falls R_{13} und R_{14} in Verbindungen der Formeln (4') und (5') zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, handelt es sich bevorzugt um einen unsubstituierten oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, wobei die Aminogruppen gegebenenfalls quaternisiert sein können, wobei bevorzugt die Stickstoffatome quaternisiert sind, welche nicht direkt an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebunden sind.

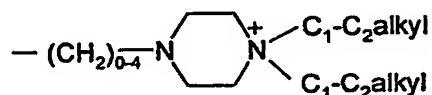
Der Piperazinring kann z.B. am nicht mit dem Pyridinring verbundenen N-Atom durch eine oder zwei unsubstituierte C_1 - C_4 -Alkyl und/oder substituierte C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein. Zudem sind R_{13} , R_{14} und R_{15} bevorzugt Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl. Besonders bevorzugt sind hierbei Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formeln (4') und (5'), worin R_5 nicht Wasserstoff bedeutet.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formeln (4') und (5'), worin R_5 bevorzugt unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Phenyl oder Hydroxyl substituiertes Phenyl; Cyano; Nitro; $-COOR_{11}$ oder $-SO_3R_{11}$ ist, worin R_{11} jeweils Wasserstoff, ein Kation, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl ist; $-SR_{12}$, $-SO_2R_{12}$ oder $-OR_{12}$ ist, worin R_{12} jeweils Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl ist; $-N(CH_3)-NH_2$ oder $-NH-NH_2$; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil

durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino bedeutet, worin die Stickstoffatome, vor allem die nicht an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebundenen Stickstoffatome, gegebenenfalls quaternisiert sein können; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkyl-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅ ist, worin R₁₃, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind oder R₁₃ und R₁₄ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein C₁-C₄-Alkyl oder durch mindestens ein unsubstituiertes C₁-C₄-Alkyl und/oder substituiertes C₁-C₄-Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring bilden, worin das Stickstoffatom quaternisiert sein kann; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkyl-NR₁₃R₁₄ bedeutet, worin R₁₃ und R₁₄ die oben genannten Bedeutungen haben können.

Ganz besonders bevorzugt ist R₅ in Verbindungen der Formeln (4') und (5') C₁-C₄-Alkoxy; Hydroxy; unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl oder Hydroxy substituiertes Phenyl; Hydrazin; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, worin die Stickstoffatome, vor allem die nicht an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebundenen Stickstoffatome, gegebenenfalls quaternisiert sein können; oder ein unsubstituierter oder durch eine oder zwei unsubstituierte C₁-C₄-Alkyl und/oder substituierte C₁-C₄-Alkyl substituierter Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder Azepanring, worin das Stickstoffatom quaternisiert sein kann. Als ebenfalls ganz besonders bevorzugter Rest für R₅ in Verbindungen der Formeln (4') und (5') sei

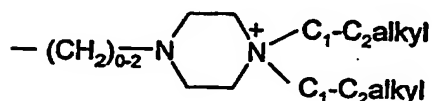


erwähnt, worin der Ring und die beiden Alkylgruppen gegebenenfalls zusätzlich substituiert sein können.

Besonders wichtig als Reste R₅ in Verbindungen der Formeln (4') und (5') sind C₁-C₄-Alkoxy; Hydroxy; Hydrazin; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, worin die Stickstoffatome, vor allem die nicht an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebundenen Stickstoffatome, gegebenenfalls quaternisiert

sein können; oder der unsubstituierte oder durch mindestens ein C₁-C₄-Alkyl substituierte Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, wobei die Stickstoffatome gegebenenfalls quaternisiert sein können.

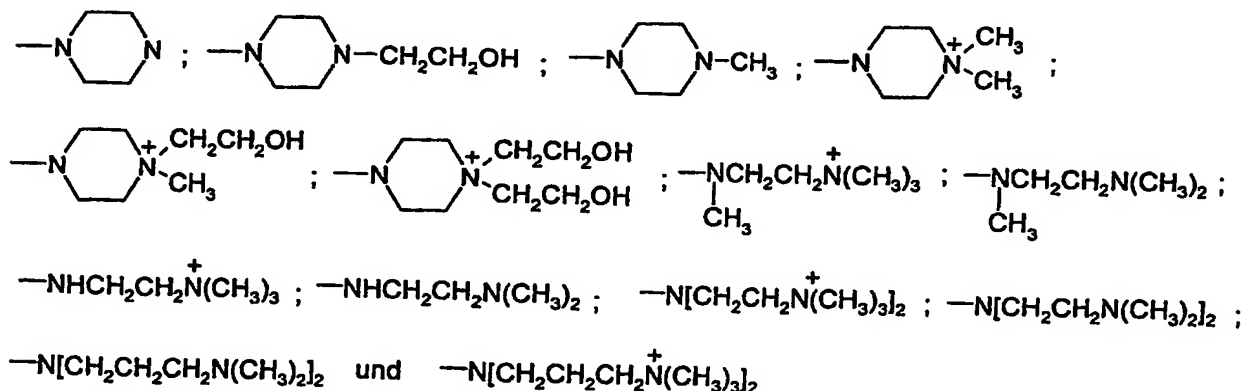
Als weiteres besonders wichtiges Beispiel für R₅ in Verbindungen der Formeln (4') und (5') sei der Rest



erwähnt, worin der Ring und die beiden Alkylgruppen gegebenenfalls zusätzlich substituiert sein können.

Ganz besonders wichtig als Reste R₅ in Verbindungen der Formeln (4') und (5') sind C₁-C₄-Alkoxy; Hydroxy; im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, worin die Stickstoffatome, vor allem die nicht an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebundenen Stickstoffatome, gegebenenfalls quaternisiert sein können; oder der unsubstituierte oder durch mindestens ein C₁-C₄-Alkyl substituierter Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder Azepanring, wobei die Aminogruppen gegebenenfalls quaternisiert sein können.

Als Beispiele des Restes R₅ in Verbindungen der Formeln (4') und (5') sind insbesondere -OH;



zu erwähnen.

Von besonderem Interesse ist hierbei Hydroxyl.

Für $R_1, R_2, R_3, R_4, R_6, R_7, R_8, R_9$ und R_{10} in Verbindungen der Formeln (4') und (5') gelten hierbei die oben für R_5 in L' der Formel (2') angegebenen Bevorzugungen, wobei diese Reste jedoch zusätzlich Wasserstoff bedeuten können.

Gemäss einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind $R_1, R_2, R_3, R_4, R_6, R_7, R_8, R_9$ und R_{10} in Verbindungen der Formeln (4') und (5') Wasserstoff und R_5 in L' der Formel (2') ist ein von Wasserstoff verschiedener Rest, für welchen die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

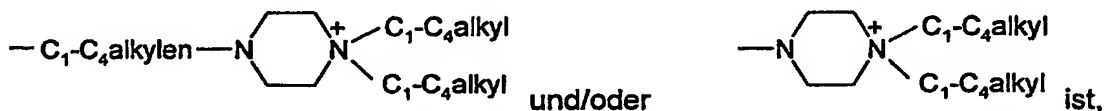
Gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind $R_1, R_2, R_3, R_4, R_6, R_7, R_8, R_9$ und R_{10} in Verbindungen der Formeln (4') und (5') Wasserstoff und R_3, R_5 und R_7 sind in Verbindungen der Formeln (4') und (5') von Wasserstoff verschiedene Reste, für welche jeweils die oben für R_5 angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Ebenfalls bevorzugte Verbindungen der Formeln (4') und (5'), sind dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten $R_1 - R_{10}$, bevorzugt R_3, R_5 und/oder R_7 , einen der folgenden Reste $-(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}; -N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}; -N[(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2; -N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$, worin R_{12} die oben angegebenen Bedeutungen hat und R_{13}, R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1-C_{18} -Alkyl oder Aryl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden; oder $-NR_{13}R_{14}; -(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}; -N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}; -N[(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}]_2; -N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ worin R_{12} und R_{15} die oben angegebenen Bedeutungen haben und R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C_1-C_4 -Alkyl und/oder substituiertes C_1-C_4 -Alkyl substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, worin mindestens ein Stickstoffatom, das nicht an einen der Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, quaternisiert ist, darstellt.

Ebenfalls mehr bevorzugte erfindungsgemässe Verbindungen der Formeln (4') und (5'), sind dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten $R_1 - R_{10}$, bevorzugt R_3, R_5 und/oder R_7 , einen der folgenden Reste $-(C_1-C_4\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15};$

$-N(R_{12})-(C_1-C_4\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_4\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$,
 worin R_{12} Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl oder Aryl ist und R_{13} , R_{14}
 und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1-C_{12} -
 Alkyl oder Aryl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen
 unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C_1-C_4 -Alkyl und/oder
 substituiertes C_1-C_4 -Alkyl substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome
 enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden; oder $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_4\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$;
 $-N(R_{12})-(C_1-C_4\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_4\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$, worin R_{12}
 Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl oder Aryl ist und R_{13} und R_{14}
 zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und
 gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, worin
 mindestens ein Stickstoffatom, das nicht an einen der Pyridinringe A, B oder C gebunden ist,
 quaternisiert ist, darstellt.

Ebenfalls wichtige Verbindungen der Formeln (4') und (5'), sind dadurch gekennzeichnet,
 dass mindestens einer der Substituenten $R_1 - R_{10}$, bevorzugt R_3 , R_5 und/oder R_7 , einen Rest



worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann
 und worin die unabhängig voneinander unverzweigten oder verzweigten Alkylgruppen
 gegebenenfalls substituiert sein können.

Der Piperazinring kann gegebenenfalls auch substituiert sein.

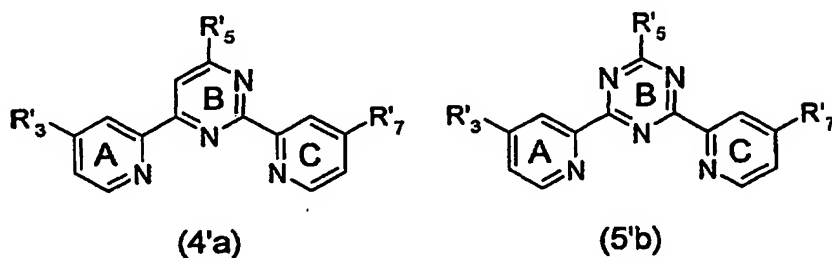
Ebenfalls besonders wichtige Verbindungen der Formeln (4') und (5'), sind dadurch
 gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten $R_1 - R_{10}$, bevorzugt R_3 , R_5
 und/oder R_7 , einen Rest



worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann
 und worin die Alkylgruppen unabhängig voneinander gegebenenfalls substituiert sein
 können.

Der Piperazinring kann gegebenenfalls auch substituiert sein.

Bevorzugte Verbindungen der Formeln (4') und (5') sind solche der Formel (4'a) und/oder (5'b)



wobei für R₃, R₅ und R₇ die oben für R₅ in den den Verbindungen der Formeln (4'a) und (4'b) angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, wobei R₃ und R₇ zusätzlich Wasserstoff sein können.

Mehr bevorzugt sind Verbindungen der Formeln (4'a) und (5'a),

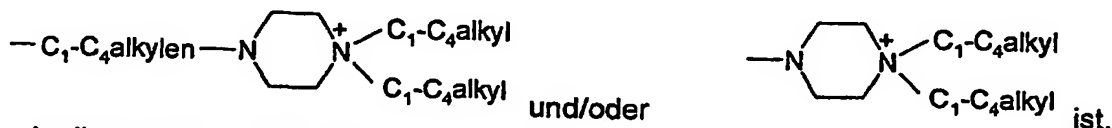
wobei für R₃, R₅ und R₇ die oben für R₅ angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, wobei R₃ und R₇ zusätzlich Wasserstoff sein können, mit der Massgabe, dass

- (i) mindestens einer der Substituenten R₃, R₅ und R₇ einen Rest
- (C₁-C₆alkylen)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅; -N(R₁₂)-(C₁-C₆alkylen)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅;
 - N[(C₁-C₆alkylen)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅]₂; -N(R₁₂)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅, worin R₁₂ die oben angegebenen Bedeutungen hat und R₁₃, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl sind, oder R₁₃ und R₁₄ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden; oder -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄;
 - N(R₁₂)-(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄]₂; -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄, worin R₁₂ und R₁₅ die oben angegebenen Bedeutungen haben und R₁₃ und R₁₄ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C₁-C₄-Alkyl und/oder substituiertes C₁-C₄-Alkyl substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, worin mindestens ein Stickstoffatom, das nicht an einen der Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, quaternisiert ist, darstellen.

Noch mehr bevorzugt sind Verbindungen der Formeln (4'a) und (5'a),

wobei für R'_3 , R'_5 und R'_7 die oben für R_5 angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, wobei R'_3 und R'_7 zusätzlich Wasserstoff sein können, mit der Massgabe, dass

- (i) mindestens einer der Substituenten R'_3 , R'_5 und R'_7 einen der Reste

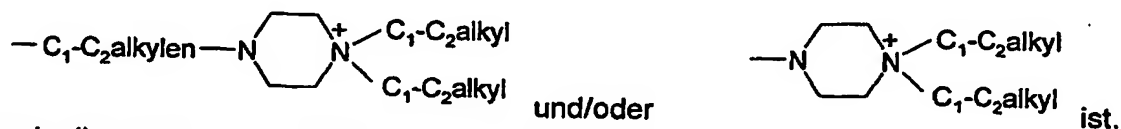


worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann, und worin die unabhängig voneinander unverzweigten oder verzweigten Alkylgruppen gegebenenfalls substituiert sein können und worin der Piperazinring kann gegebenenfalls substituiert sein kann, darstellen.

Speziell bevorzugt sind Verbindungen der Formeln (4'a) und (5'a)

wobei für R'_3 , R'_5 und R'_7 die oben für R_5 angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, wobei R'_3 und R'_7 zusätzlich Wasserstoff sein können, mit der Massgabe, dass

- (i) mindestens einer der Substituenten R'_3 , R'_5 und R'_7 einen der Reste



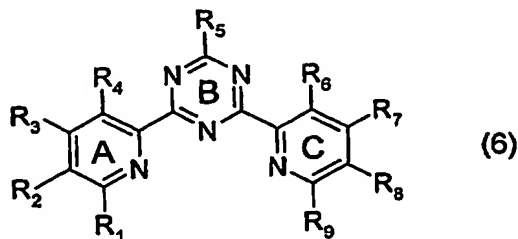
worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann, und worin die unabhängig voneinander unverzweigten oder verzweigten Alkylgruppen gegebenenfalls substituiert sein können und worin der Piperazinring kann gegebenenfalls substituiert sein kann, darstellen.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formeln (4'), (4'a), (5') und (5'a), worin 1 quaternisiertes Stickstoffatom vorhanden ist.

Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der Formeln (4'), (4'a), (5') und (5'a), worin 2 oder 3 quaternisierte Stickstoffatome vorhanden sind.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln (4'), (4'a), (5') und (5'a), worin alle quaternisierte Stickstoffatome nicht direkt an einen der Pyridinringe A, B oder C gebunden sind.

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellen die neuen Liganden L der Formel (6)



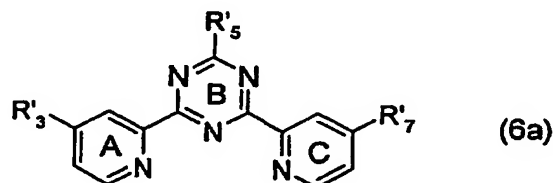
dar, worin

R_1 , R_2 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 unabhängig voneinander je Wasserstoff; gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl; Cyano; Halogen; Nitro; $-COOR_{11}$ oder $-SO_3R_{11}$, worin R_{11} jeweils Wasserstoff, ein Kation oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl ist; $-SR_{12}$, $-SO_2R_{12}$ oder $-OR_{12}$, worin R_{12} jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl ist; $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ oder $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$, worin R_{12} die oben angegebenen Bedeutungen hat und R_{13} , R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, und

R_3 durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Hydroxyl, Sulfo, Sulfat, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl; $-CH_3$; C_3 - C_{18} -Alkyl; Cyano; Halogen; Nitro; $-COOR_{11}$ oder $-SO_3R_{11}$, worin R_{11} jeweils Wasserstoff, ein Kation oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl ist; $-SR_{12}$, $-SO_2R_{12}$ oder $-OR_{12}$, worin R_{12} jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl ist; $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ oder $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$, worin R_{12} die oben angegebenen Bedeutungen hat und R_{13} , R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl

oder Aryl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, bedeuten.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (6a)



wobei für R'_3 und R'_7 die oben für R_3 und R_7 und für R'_5 die oben für R_5 angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Besonders sind Verbindungen der Formel (6a)

worin

R'_5 C_1 - C_4 -Alkoxy; Hydroxy; im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino; oder $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$,
worin

R_{12} Wasserstoff; C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl ist, und

R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C_1 - C_4 -Alkyl und/oder substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, insbesondere einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, bilden, und

R'_3 C_1 - C_4 -Alkoxy; Hydroxy; im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino; oder $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$;

$-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}]_2$;

$-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$, worin

R_{12} Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1-C_4 -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl ist, und

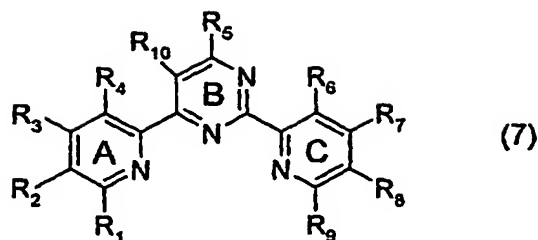
R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C_1-C_4 -Alkyl und/oder substituiertes C_1-C_4 -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, insbesondere einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, bilden,

R'_7 Wasserstoff; C_1-C_4 -Alkoxy; Hydroxy; im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1-C_4 -Alkylamino; oder $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$, worin R_{12} Wasserstoff; C_1-C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1-C_4 -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl ist, und

R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C_1-C_4 -Alkyl und/oder substituiertes C_1-C_4 -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, insbesondere einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, bilden,

bedeuten.

Einem weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellen die neuen Liganden L der Formel (7)



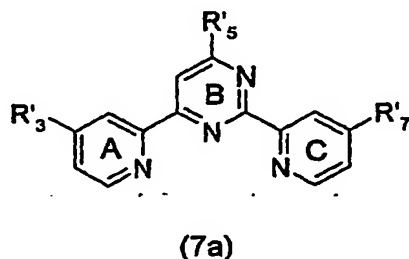
dar, worin

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_8, R_9$ und R_{10} unabhängig voneinander je Wasserstoff; gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl; Cyano; Halogen; Nitro; $-COOR_{11}$ oder $-SO_3R_{11}$, worin R_{11} jeweils Wasserstoff, ein Kation oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl ist; $-SR_{12}$, $-SO_2R_{12}$ oder $-OR_{12}$, worin R_{12} jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl ist; $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ oder $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$, worin R_{12} die oben angegebenen Bedeutungen hat und R_{13}, R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, bedeuten, und

R_7 durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Hydroxyl, Sulfo, Sulfat, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl; $-CH_3$; C_3 - C_{18} -Alkyl; Cyano; F; Br, I; Nitro; $-COOR_{11}$ oder $-SO_3R_{11}$, worin R_{11} jeweils Wasserstoff, ein Kation oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl ist; $-SR_{12}$, $-SO_2R_{12}$ oder $-OR_{12}$, worin R_{12} jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl ist; $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ oder $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$, worin R_{12} die oben angegebenen Bedeutungen hat und R_{13}, R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen

gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, bedeuten.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (7a)



wobei für R'_3 und R'_7 die oben für R_3 und R_7 und für R'_5 die oben für R_5 angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (7a)

worin

R'_5 C_1 - C_4 -Alkoxy; Hydroxy; im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino; oder $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$,

worin

R_{12} Wasserstoff; C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl ist, und

R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C_1 - C_4 -Alkyl und/oder substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, insbesondere einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, bilden, und

R'_3 C_1 - C_4 -Alkoxy; Hydroxy; im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino; oder $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$;

$-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}]_2$;

$-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$, worin

R_{12} Wasserstoff; C_1-C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1-C_4 -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl ist, und

R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C_1-C_4 -Alkyl und/oder substituiertes C_1-C_4 -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, insbesondere einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, bilden,

R'_7 Wasserstoff; C_1-C_4 -Alkoxy; Hydroxy; im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1-C_4 -Alkylamino; oder $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$, worin R_{12} Wasserstoff; C_1-C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1-C_4 -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl ist, und

R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C_1-C_4 -Alkyl und/oder substituiertes C_1-C_4 -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, insbesondere einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, bilden,

bedeuten.

Bevorzugt finden die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) und/oder (1') Verwendung zusammen mit Persauerstoffverbindungen. Als Beispiele hierzu seien die folgenden Anwendungen genannt:

- a) Bleichen von Flecken oder Anschmutzungen auf Textilmaterial im Rahmen eines Waschprozesses,
- b) Verhinderung des Wiederaufziehens von migrierenden Farbstoffen beim Waschen von Textilmaterial,
- c) Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere Küchenoberflächen, Kacheln oder Fliesen, z.B. zum Entfernen von Flecken, die durch Einwirkung von Schimmelpilzen entstanden sind ("mold stains"),
- d) Verwendung in Wasch- und Reinigungslösungen, die eine antibakterielle Wirkung zeigen.
- e) als Vorbehandlungsmittel für die Textilbleiche,
- f) als Katalysatoren in selektiven Oxidationen im Rahmen der organischen Synthese.

Eine weitere Verwendung betrifft die Verwendung von mindestens einer Metallkomplexverbindungen der Formel (1) und/oder (1') als Katalysator für Reaktionen mit Persauerstoffverbindungen zum Bleichen im Rahmen der Papierherstellung. Dies betrifft insbesondere das Bleichen der sog. Pulpe, wobei dieses gemäss hierzu üblichen Verfahren erfolgen kann. Ferner von Interesse ist die Verwendung von mindestens einer Metallkomplexverbindungen der Formel (1) und/oder (1') als Katalysator für Reaktionen mit Persauerstoffverbindungen zum Bleichen von bedrucktem Altpapier.

Bevorzugt ist das Bleichen von Flecken oder Anschmutzungen auf Textilmaterial, die Verhinderung des Wiederaufziehens von migrierenden Farbstoffen im Rahmen eines Waschprozesses, oder das Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere Küchenoberflächen, Kacheln oder Fliesen. Die bevorzugten Metalle sind in diesem Fall Mangan und/oder Eisen.

Hervorzuheben ist, dass die Metallkomplexverbindungen z. B. beim Bleichen von Textilmaterial keinen nennenswerten Schaden an Fasern und Färbungen verursachen.

Die Metallkomplexe werden ebenfalls als Katalysatoren für Oxidationen mit molekularem Sauerstoff und/oder Luft verwendet.

Verfahren zur Verhinderung des Wiederaufziehens von migrierenden Farbstoffen in einer Waschflotte werden in der Regel so ausgeführt, dass man der Waschflotte, die ein peroxidhaltiges Waschmittel enthält, 0,1 bis 200, vorzugsweise 1 bis 75, insbesondere 3 bis

50 mg, pro Liter Waschflotte, einer oder mehrerer Metallkomplexverbindungen der Formel (1) und/oder (1') zusetzt. Alternativ kann man ein Waschmittel zusetzen, welches schon eine oder zwei Metallkomplexverbindungen enthält zusetzen. Selbstverständlich können in dieser wie auch in den anderen Anwendungen die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) und/oder (1') auch alternativ in situ gebildet werden, wobei man das Metallsalz (z.B. Mangan(II)-Salz, wie Mangan(II)-Chlorid und/oder Eisen(II)-Salz, wie Eisen(II)-Chlorid) und den Liganden in den gewünschten molaren Verhältnissen zugibt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ausserdem ein kombiniertes Verfahren zur Verhinderung des Wiederaufziehens von migrierenden Farbstoffen und gleichzeitigem Bleichen von Flecken oder Ansammlungen auf Textilmaterial. Dazu werden Metallkomplexe der Formel (1) und/oder (1') verwendet. Insbesondere Mangankomplexe der Formel (1) und/oder (1'). Es können auch Mangankomplexe der Formel (1) und/oder (1') zusammen mit Eisenkomplexen der Formel (1) und/oder (1') verwendet werden.

Verfahren zur Verhinderung des Wiederaufziehens von migrierenden Farbstoffen in einer Waschflotte werden in der Regel so ausgeführt, dass man der Waschflotte, die ein peroxidhaltiges Waschmittel enthält, 0,1 bis 200, vorzugsweise 1 bis 75, insbesondere 3 bis 50 mg, pro Liter Waschflotte, die Mangankomplexen der Formel (1) und/oder (1') und gegebenenfalls zusammen mit Eisenkomplexen der Formel (1) und/oder (1') zusetzt. Alternativ kann auch ein Mittel zugesetzt werden, welches die entsprechende Metallkomplexmischung schon enthält. Selbstverständlich können in dieser wie auch in den anderen Anwendungen die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) und/oder (1') auch alternativ in situ gebildet werden, wobei man das Metallsalz (z.B. Mangan(II)-Salz, wie Mangan(II)-Chlorid und/oder Eisen(II)-Salz, wie Eisen(II)-Chlorid) und den Liganden in den gewünschten molaren Verhältnissen zugibt.

Bestandteil der vorliegenden Erfindung sind Mischungen von Mangankomplexen der Formel (1) und/oder (1') mit Eisenkomplexen der Formel (1) und/oder (1').

Die vorliegende Erfindung betrifft ausserdem ein Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- oder Bleichmittel, enthaltend

- I) 0 - 50 %, vorzugsweise 0 - 30 %, A) eines anionischen Tensids und/oder B) eines nichtionischen Tensids,

- II) 0 - 70 %, vorzugsweise 0 - 50 %, C) einer Buildersubstanz,
- III) 1 - 99 %, vorzugsweise 1 - 50 %, D) eines Peroxids oder einer ein Peroxid bildenden Substanz,
- IV) E) mindestens eine Metallkomplexverbindung der Formel (1) und/oder (1') in einer Menge, die in der Flotte eine Konzentration von 0.5 - 50, vorzugsweise 1 - 30 mg/L Flotte ergibt, wenn man der Flotte 0.5 bis 20 g/L des Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittels zusetzt und
- V) Wasser bis 100 %.

Die vorliegende Erfindung betrifft ausserdem ein peroxid-und/oder "peroxid bildende Substanz"- freies Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- oder Bleichmittel, enthaltend

- I) 0 - 50 Gew-%, vorzugsweise 0 - 30 Gew-%, A) eines anionischen Tensids und/oder B) eines nichtionischen Tensids,
- II) 0 - 70 Gew-%, vorzugsweise 0 - 50 Gew-%, C) einer Buildersubstanz,
- III) D) mindestens eine Metallkomplexverbindung der Formel (1) und /oder (1') in einer Menge, die in der Flotte eine Konzentration von 0.5 - 100, vorzugsweise 1 - 50 mg/L Flotte ergibt, wenn man der Flotte 0.5 bis 20 g/L des Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittels zusetzt, und
- IV) Wasser bis 100 Gew-%.

Die obigen Prozentangaben sind jeweils Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels. Bevorzugt enthalten die Mittel 0.005- 2 % einer Metallkomplexverbindung der Formel (1), insbesondere 0.01 - 1 % und vorzugsweise 0.05 bis 1 %.

Falls die erfindungsgemässen Mittel eine Komponente A) und/oder B) enthalten, so ist deren Menge vorzugsweise 1 - 50 %, insbesondere 1 - 30 %.

Falls die erfindungsgemässen Mittel eine Komponente C) enthalten, so ist deren Menge vorzugsweise 1 - 70 %, insbesondere 1 - 50 %. Besonders bevorzugt ist eine Menge von 5 bis 50 % und insbesondere eine Menge von 10 bis 50 %.

Entsprechende Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- oder Bleichverfahren werden in der Regel so ausgeführt, dass man eine wässrige Flotte verwendet, die ein Peroxid enthält und 0,1 - 200 mg einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (1) und/oder (1') pro Liter Flotte. Vorzugsweise enthält die Flotte 1 bis 30 mg mindestens eine Verbindung der Formel (1) und/oder (1') pro Liter Flotte.

Das erfindungsgemässe Mittel kann z.B. ein peroxidhaltiges Vollwaschmittel oder ein separates Bleichzusatzmittel sein. Ein Bleichzusatzmittel findet Verwendung bei der Entfernung von farbigen Anschnitzungen auf Textil in einer separaten Flotte, bevor die Kleider mit einem bleichmittelfreien Waschmittel gewaschen werden. Ein Bleichzusatzmittel kann auch in einer Flotte zusammen mit einem bleichmittelfreien Waschmittel eingesetzt werden.

Das erfindungsgemässe Wasch- oder Reinigungsmittel kann in fester oder flüssiger Form vorliegen, beispielsweise als flüssiges, nichtwässriges Waschmittel, enthaltend nicht mehr als 5, vorzugsweise 0 bis 1 Gew. % Wasser, und als Basis eine Suspension einer Buildersubstanz in einem nichtionischen Tensid haben, z. B. wie in der GB-A-2,158,454 beschrieben.

Vorzugsweise liegt das Wasch- oder Reinigungsmittel als Pulver, Tablette (ein- oder mehrschichtig) oder insbesondere als Granulat vor.

Dieses kann z. B. hergestellt werden, indem man zunächst ein Ausgangspulver herstellt durch Sprühtrocknen einer wässrigen Anschlammung, enthaltend alle vorstehend aufgeführten Komponenten ausser den Komponenten D) und E), und anschliessend die trockenen Komponenten D) und E) zugibt und alles miteinander vermischt. Man kann auch die Komponente E) zu einer wässrigen Anschlammung, enthaltend die Komponenten A), B) und C), zugeben, danach sprühtrocknen und dann die Komponente D) mit der trockenen Masse vermischen.

Es ist ausserdem möglich, von einer wässrigen Anschlammung auszugehen, die zwar die Komponenten A) und C), die Komponente B) aber nicht oder nur teilweise enthält. Die Anschlammung wird sprühgetrocknet, dann die Komponente E) mit der Komponente B) vermischt und zugesetzt und anschliessend wird die Komponente D) trocken zugemischt.

Es ist auch möglich, alle Komponenten trocken zu mischen.

Das anionische Tensid A) kann z. B. ein Sulfat-, Sulfonat- oder Carboxylat-Tensid oder eine Mischung aus diesen sein. Bevorzugte Sulfate sind solche mit 12 - 22 C-Atomen im

Alkylrest, ggf. in Kombination mit Alkylethoxysulfaten, deren Alkylrest 10 - 20 C-Atome besitzt.

Bevorzugte Sulfonate sind z. B. Alkylbenzolsulfonate mit 9 - 15 C-Atomen im Alkylrest. Das Kation bei den anionischen Tensiden ist vorzugsweise ein Alkalimetallkation, insbesondere Natrium.

Bevorzugte Carboxylate sind Alkalimetallsarcosinate der Formel $R_{19}\text{-CO-N(R}_{20}\text{)-CH}_2\text{COOM}'^1$, worin R_{19} Alkyl oder Alkenyl mit 8 - 18 C-Atomen im Alkyl- oder Alkenylrest, R_{20} C₁-C₄-Alkyl und M'¹ ein Alkalimetall bedeutet.

Das nichtionische Tensid B) kann z. B. ein Kondensationsprodukt von 3 - 8 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol primärem Alkohol, der 9 - 15 C-Atome besitzt, sein.

Als Buildersubstanz C) kommen z. B. Alkalimetalphosphate, insbesondere Tripolyphosphate, Karbonate oder Bikarbonate, insbesondere deren Natriumsalze, Silikate, Aluminiumsilikate, Polycarboxylate, Polycarbonsäuren, organische Phosphonate, Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonate) oder Mischungen dieser Verbindungen in Betracht.

Besonders geeignete Silikate sind Natriumsalze von kristallinen Schichtsilikaten der Formel $\text{NaHSi}_t\text{O}_{2t+1}\cdot p\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Na}_2\text{Si}_t\text{O}_{2t+1}\cdot p\text{H}_2\text{O}$, worin t eine Zahl zwischen 1,9 und 4 und p eine Zahl zwischen 0 und 20 ist.

Von den Aluminiumsilikaten sind die kommerziell unter den Namen Zeolith A, B, X und HS erhältlichen bevorzugt sowie Mischungen, enthaltend zwei oder mehrere dieser Komponenten.

Bevorzugt unter den Polycarboxylaten sind die Polyhydroxycarboxylate, insbesondere Citrate, und Acrylate sowie deren Copolymere mit Maleinsäureanhydrid. Bevorzugte Polycarbonsäuren sind Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure sowie Ethylendiamindisuccinat sowohl in racemischer Form als auch in der enantiomerenreinen (S,S)-Form.

Besonders geeignete Phosphonate oder Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonate) sind Alkalimetallsalze der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Nitrilotris(methylenphos-

phonsäure), Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure und Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure.

Als Peroxidkomponente D) kommen z. B. die in der Literatur bekannten und im Markt erhältlichen organischen und anorganischen Peroxide in Frage, die Textilmaterialien bei üblichen Waschttemperaturen, beispielsweise bei 10 bis 95°C bleichen.

Bei den organischen Peroxiden handelt es sich beispielsweise um Mono- oder Polyperoxide, insbesondere um organische Persäuren oder deren Salze, wie Phthalimidoperoxy-capronsäure, Peroxybenzoesäure, Diperoxydodecandisäure, Diperoxynonandisäure, Diperoxydecandisäure, Diperoxyphthalsäure oder deren Salze.

Vorzugsweise verwendet man jedoch anorganische Peroxide, wie z. B. Persulfate, Perborate, Percarbonate und/oder Persilikate. Man kann selbstverständlich auch Mischungen aus anorganischen und/oder organischen Peroxiden verwenden. Die Peroxide können in unterschiedlichen Kristallformen und mit unterschiedlichem Wassergehalt vorliegen und sie können auch zusammen mit anderen anorganischen oder organischen Verbindungen eingesetzt werden, um ihre Lagerstabilität zu verbessern.

Die Zugabe der Peroxide zu dem Mittel erfolgt vorzugsweise durch Mischen der Komponenten, z. B. mit Hilfe eines Schneckendosiersystems und/oder eines Fliessbettmischers.

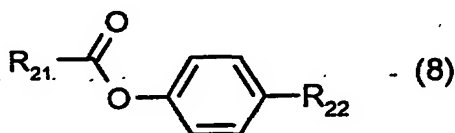
Die Mittel können zusätzlich zu der erfindungsgemässen Kombination einen oder mehrere optische Aufheller enthalten, beispielsweise aus der Klasse Bis-triazinylamino-stilben-disulfonsäure, Bis-triazolyl-stilben-disulfonsäure, Bis-styryl-biphenyl oder Bis-benzofuranyl-biphenyl, ein Bis-benzoxalylderivat, Bis-benzimidazolylderivat, Cumarinderivat oder ein Pyrazolinderivat.

Ferner können die Mittel Suspensionsmittel für Schmutz, z. B. Natriumcarboxymethylcellulose, pH-Regulatoren, z. B. Alkali oder Erdalkalimetallsilikate, Schaumregulatoren, z. B. Seife, Salze zur Regelung der Sprühtrocknung und der Granuliereigenschaften, z. B. Natriumsulfat, Duftstoffe sowie gegebenenfalls, Antistatica und Weichspüler, Enzyme,

wie Amylase, Bleichmittel, Pigmente und/oder Nuanciermittel enthalten. Diese Bestandteile sollten insbesondere stabil gegenüber dem eingesetzten Bleichmittel sein.

Zur Erhöhung der Bleichwirkung können die Mittel zusätzlich zu den hier beschriebenen Katalysatoren Photokatalysatoren enthalten, die auf Basis der Erzeugung von Singulett-Sauerstoff wirken.

Zusätzlich zu dem Bleichkatalysator gemäss Formel (1) und/oder können weitere als bleich-aktivierende Wirkstoffe bekannte Übergangsmetallsalze beziehungsweise -komplexe und/oder konventionelle Bleichaktivatoren, das heisst Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzo- und/oder Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind die eingangs zitierten üblichen Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenhendi-amin (TAED), acylierte Glykolyurile, insbesondere Tetraacetyl-glykolyuril (TAGU), N,N-diacetyl-N,N-dimethyl-harnstoff (DDU), acylierte Triazin-derivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), Verbindungen der Formel (8):



worin R_{21} ein Sulfonat-, eine Carbonsäure- oder eine Carboxylat-Gruppe ist, und worin R_{22} lineares oder verzweigtes (C_7-C_{15})-Alkyl ist, speziell Aktivatoren, die bekannt sind unter den Namen SNOBS, SLOBS und DOBA, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbit und Mannit und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Sucrosepolyacetat (SUPA), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Weiter kommen Nitrilverbindungen, die mit Peroxiden Periminsäuren bilden, als Bleichaktivatoren in Betracht.

Weitere bevorzugte Zusätze zu den erfindungsgemässen Mitteln sind Polymere, die Anschmutzungen beim Waschen von Textilien durch in der Waschflotte befindliche Farbstoffe, die sich unter Waschbedingungen von den Textilien abgelöst haben, verhindern. Vorzugsweise handelt es sich um Polyvinylpyrrolidone oder Polyvinylpyridin-N-oxide, die gegebenenfalls durch Einbau von anionischen oder kationischen Substituenten modifiziert sind, insbesondere um solche mit einem Molekulargewicht im Bereich von 5000 bis 60000, vor allem von 10000 bis 50000. Diese Polymere werden vorzugsweise in einer Menge von 0.05 bis 5 Gew. %, vor allem 0.2 bis 1.7 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels, eingesetzt.

Ein weiterer Gegenstand dieser Erfindung sind Granulate, welche die erfindungsgemässen Katalysatoren enthalten, und die geeignet sind, um in ein pulver- oder granulatförmiges Wasch-, Reinigungs- oder Bleichmittel eingearbeitet zu werden. Solche Granulate enthalten vorzugsweise:

- a) 1 bis 99 Gew. %, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.% und insbesondere 1 bis 30 Gew.% mindestens einer Metallkomplexverbindung der Formel (1) und/oder (1'),
- b) 1 bis 99 Gew. %, vorzugsweise 10 bis 99 Gew. % und insbesondere 20 bis 80 Gew.% eines Bindemittels,
- c) 0 bis 20 Gew. %, insbesondere 1 bis 20 Gew. % eines Umhüllungsmaterials,
- d) 0 bis 20 Gew. % eines weiteren Zusatzes sowie
- e) 0 bis 20 Gew. % Wasser.

Als Bindemittel (b) kommen wasserlösliche, dispergierbare oder in Wasser emulgierbare, anionische Dispergatoren, nichtionische Dispergatoren, Polymere und Wachse in Betracht.

Bei den verwendeten anionischen Dispergatoren handelt es sich z. B. um die im Handel erhältlichen wasserlöslichen anionischen Dispergiemittel für Farbstoffe, Pigmente etc. Insbesondere kommen folgende Produkte in Frage: Kondensationsprodukte aus aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd, Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit ggf. chlorierten Diphenylen oder Diphenyloxiden und ggf. Formaldehyd, (Mono/Di-)Alkyl-naphthalinsulfonate, Na-Salze polymerisierter organischer Sulfosäuren, Na-Salze polymerisierter Alkyl-naphthalinsulfosäure, Na-Salze polymerisierter Alkylbenzolsulfosäure, Alkylarylsulfonate, Na-Salze von Alkylpolyglykolethersulfaten, polyalkylierte polynukleare Arylsulfonate, methylenverknüpfte Kondensationsprodukte von

Arylsulfosäuren und Hydroxyarylsulfosäuren, Na-Salze von Dialkylsulfosäuren, Na-Salze von Alkyldiglykolethersulfaten, Na-Salze von Polynaphthalinmethansulfonaten, Lignin- oder Oxiligninsulfonate oder heterocyclische Polysulfonsäuren.

Besonders geeignete anionische Dispergatoren sind Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfosäuren mit Formaldehyd, Na-Salze polymerisierter organischer Sulfosäuren, (Mono/Di-)Alkyl-naphthalinsulfonate, Polyalkylierte polynukleare Arylsulfonate, Na-Salze von polymerisierten Alkylbenzolsulfosäure, Ligninsulfonate, Oxiligninsulfonate und Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfosäure mit einem Polychlormethyldiphenyl.

Geeignete nichtionische Dispergatoren sind vor allem in Wasser emulgierbare, dispergierbare, oder lösliche Verbindungen mit einem Schmelzpunkt von vorzugsweise mindestens 35°C. Es handelt sich zum Beispiel um folgende Verbindungen:

1. Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, vor allem Cetylalkohol,
2. Anlagerungsprodukte von vorzugsweise 2 bis 80 Mol Alkyl-oxiden, insbesondere Ethylenoxid, wobei einzelne Ethylenoxideinheiten durch substituierte Epoxide, wie Styroloxid und/oder Propylenoxid ersetzt sein können, an höhere ungesättigte oder gesättigte Monoalkohole, Fettsäuren, Fettamine oder Fettamide mit 8 bis 22 C-Atomen oder an Benzylalkohole, Phenylphenole, Benzylphenole oder Alkylphenole, deren Alkylreste mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweisen,
3. Alkyl-oxiden-, insbesondere Propylenoxid-Kondensationsprodukte (Blockpolymerisate),
4. Ethylenoxid-Propylenoxid-Addukte an Diamine, vor allem Ethylendiamin,
5. Umsetzungsprodukte aus einer 8 bis 22 C-Atome aufweisenden Fettsäure und einem primären oder sekundären, mindestens eine Hydroxyniederalkyl- oder Niederalkoxy-niederalkylgruppe aufweisenden Amin oder Alkyl-oxiden-Anlagerungsprodukte dieser hydroxyalkylgruppenhaltigen Umsetzungsprodukte,
6. Sorbitanester, vorzugsweise mit langkettigen Estergruppen, oder ethoxylierte Sorbitanester, wie z. B. Polyoxyethylen-Sorbitanmonolaurat mit 4 bis 10 Ethylenoxid-einheiten oder Polyoxyethylen-Sorbitantrioleat mit 4 bis 20 Ethylenoxideinheiten,
7. Anlagerungsprodukte von Propylenoxid an einen drei- bis sechswertigen aliphatischen Alkohol von 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, z. B. Glycerin oder Pentaerythrit, und
8. Fettalkoholpolyglykollmischether, insbesondere Anlagerungsprodukte von 3 bis 30 Mol Ethylenoxid und 3 bis 30 Mol Propylenoxid an aliphatische Monoalkohole von 8 bis 22 Kohlenstoffatomen.

Besonders geeignete nichtionogene Dispergatoren sind Tenside der Formel



worin

R_{23} C_8 - C_{22} -Alkyl oder C_8 - C_{18} -Alkenyl;

R_{24} Wasserstoff; C_1 - C_4 -Alkyl; einen cycloaliphatischen Rest mit mindestens 6 C-Atomen oder Benzyl;

"Alkylen" einen Alkylenrest von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und

n eine Zahl von 1 bis 60

bedeuten.

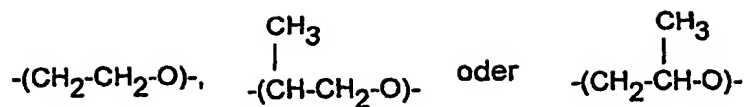
Die Substituenten R_{23} und R_{24} in der Formel (9) stellen vorteilhafterweise den Kohlenwasserstoffrest eines ungesättigten oder vorzugsweise gesättigten aliphatischen Monoalkohols mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen dar. Der Kohlenwasserstoffrest kann geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise bedeuten R_{23} und R_{24} unabhängig voneinander je einen Alkylrest mit 9 bis 14 C-Atomen.

Als aliphatische gesättigte Monoalkohole können natürliche Alkohole, wie z.B. Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol oder Stearylalkohol, sowie synthetische Alkohole, wie z.B. 2-Ethylhexanol, 1,1,3,3-Tetramethylbutanol, Octan-2-ol, Isononylalkohol, Trimethylhexanol, Trimethylnonylalkohol, Decanol, C_9 - C_{11} -Oxoalkohol, Tridecylalkohol, Isotridecylalkohol oder lineare primäre Alkohole (Alfole) mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen in Betracht kommen. Einige Vertreter dieser Alfole sind Alfol (8-10), Alfol (9-11), Alfol (10-14), Alfol (12-13) oder Alfol (16-18). ("Alfol" ist ein eingetragenes Warenzeichen der Firma Sasol Limited).

Ungesättigte aliphatische Monoalkohole sind beispielsweise Dodecenylalkohol, Hexadecenylalkohol oder Oleylalkohol.

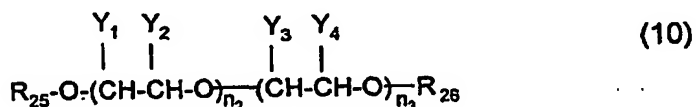
Die Alkoholreste können einzeln oder in Form von Gemischen aus zwei oder mehreren Komponenten vorhanden sein, wie z.B. Mischungen von Alkyl- und/oder Alkenylgruppen, die sich von Sojafettsäuren, Palmkernfettsäuren oder Talgölen ableiten.

(Alkylen-O)-Ketten sind bevorzugt zweiwertige Reste der Formeln



Beispiele für einen cycloaliphatischen Rest sind Cycloheptyl, Cyclooctyl oder vorzugsweise Cyclohexyl.

Vorzugsweise kommen als nichtionogene Dispergatoren Tenside der Formel



in Betracht, worin

R_{25} C_8 - C_{22} -Alkyl;

R_{26} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl;

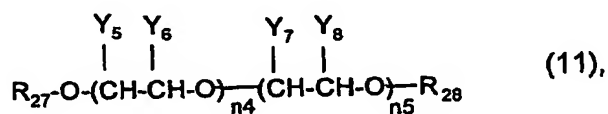
$\text{Y}_1, \text{Y}_2, \text{Y}_3$ und Y_4 , unabhängig voneinander, Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;

n_2 eine Zahl von 0 bis 8; und

n_3 eine Zahl von 2 bis 40;

bedeuten.

Weitere wichtige nichtionogene Dispergatoren entsprechen der Formel



worin

R_{27} C_8 - C_{14} -Alkyl;

R_{28} C_1 - C_4 -Alkyl;

$\text{Y}_5, \text{Y}_6, \text{Y}_7$ und Y_8 , unabhängig voneinander, Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, wobei einer der Reste Y_5, Y_6 bzw. Y_7, Y_8 immer Wasserstoff ist; und

n_4 und n_5 , unabhängig voneinander, eine ganze Zahl von 4 bis 8;

bedeuten.

Die nichtionogenen Dispergatoren der Formeln (9) bis (11) können als Gemische eingesetzt werden. So kommen beispielsweise als Tensidgemische nicht-endgruppenverschlossene Fettalkoholethoxylate der Formel (9), z.B. Verbindungen der Formel (9), worin

R_{23} C_8 - C_{22} -Alkyl,

R_{24} Wasserstoff und

die Alkylen-O-Kette den Rest $-(CH_2-CH_2-O)-$

bedeuten sowie endgruppenverschlossene Fettalkoholethoxylate der Formel (11) in Betracht.

Als Beispiele für die nichtionogene Dispergatoren der Formeln (9), (10) oder (11) sind Umsetzungsprodukte eines C_{10} - C_{13} -Fettalkohols, z.B. eines C_{13} -Oxoalkohols mit 3 bis 10 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid oder das Umsetzungsprodukt aus einem Mol eines C_{13} -Fettalkohols mit 6 Mol Ethylenoxid und 1 Mol Butylenoxid zu nennen, wobei die Additionsprodukte jeweils mit C_1 - C_4 -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Butyl, endgruppenverschlossen sein können.

Diese Dispergatoren können einzeln oder als Mischungen aus zwei oder mehreren Dispergatoren verwendet werden.

Anstelle von oder zusätzlich zu dem anionischen oder nichtionischen Dispergator können die erfindungsgemässen Granulate ein wasserlösliches organisches Polymer als Bindemittel enthalten. Diese Polymere können einzeln oder als Mischungen von zwei oder mehreren Polymeren verwendet werden.

Als wasserlösliche Polymere kommen z. B. Polyethylenglykole, Copolymere von Ethylenoxid mit Propylenoxid, Gelatine, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyvinylpyrrolidone, Vinylpyrrolidone, Vinylacetate, Polyvinylimidazole, Polyvinylpyridin-N-oxide, Copolymere von Vinylpyrrolidon mit langkettigen α -Olefinen, Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol, Poly(vinylpyrrolidon/dimethylaminoethylmethacrylate), Copolymere von Vinylpyrrolidon/dimethylaminopropylmethacrylamiden, Copolymere von Vinylpyrrolidon/dimethylaminopropylacrylamiden, quarternisierte Copolymere von Vinylpyrrolidon und Dimethylaminoethylmethacrylaten, Terpolymere von Vincaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylaten, Copolymere von Vinylpyrrolidon und Methacrylamidopropyl-Trimethylammoniumchlorid, Terpolymere von Caprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylaten, Copolymere aus Styrol und Acrylsäure, Polycarbonsäuren, Polyacrylamide, Carboxymethylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Polyvinylalkohole, ggf. verseiftes

Polyvinylacetat, Copolymere aus Ethylacrylat mit Methacrylat und Methacrylsäure, Copolymere aus Maleinsäure mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen sowie Mischpolymerisate aus den genannten Polymeren in Frage.

Unter diesen organischen Polymeren sind Polyethylenglykole, Carboxymethylcellulose, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Gelatine, verseifte Polyvinylacetate, Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat sowie Polyacrylate, Copolymere aus Ethylacrylat mit Methacrylat und Methacrylsäure und Polymethacrylate besonders bevorzugt.

Als wasseremulgierbare oder wasserdispergierbare Bindemittel kommen auch Paraffinwachse in Betracht.

Als Umhüllungsmaterialien (c) kommen vor allem wasserlösliche und wasserdispergierbare Polymere und Wachse in Betracht. Unter diesen sind Polyethylenglykole, Polyamide, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Gelatine, verseifte Polyvinylacetate, Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat sowie Polyacrylate, Paraffine, Fettsäuren, Copolymere aus Ethylacrylat mit Methacrylat und Methacrylsäure und Polymethacrylate bevorzugt.

Als weitere Zusatzstoffe (d) kommen z.B. Netzmittel, Entstäuber, wasserunlösliche oder wasserlösliche Farbstoffe oder Pigmente sowie Lösungsbeschleuniger, optische Aufheller und Sequestriermittel in Betracht.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Granulate erfolgt z. B. ausgehend von:

a) einer Lösung oder Suspension mit anschliessendem Trocknungs-/Formgebungsschritt oder

b) einer Suspension des Wirkstoffes in einer Schmelze mit anschliessender Formgebung und Erstarrung.

a) Man löst zunächst den anionischen oder nichtionischen Dispergator und/oder das Polymer und gegebenenfalls die weiteren Zusätze in Wasser und rührt, gegebenenfalls unter Erwärmen, solange, bis eine homogene Lösung erhalten wird. Anschliessend wird in dieser wässrigen Lösung der erfindungsgemässe Katalysator gelöst oder suspendiert. Der Feststoffgehalt der Lösung sollte vorzugsweise mindestens 30 Gew. %, vor allem 40 bis 50

Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, betragen. Die Viskosität der Lösung liegt bevorzugt unter 200 mPas.

Der so zubereiteten wässrigen Lösung, enthaltend den erfindungsgemässen Katalysator wird dann in einem Trocknungsschritt bis auf eine Restmenge sämtliches Wasser entzogen, wobei gleichzeitig Feststoffpartikel (Granulate) gebildet werden. Zur Herstellung der Granulate aus der wässrigen Lösung sind bekannte Verfahren geeignet. Prinzipiell eignen sich sowohl Verfahren mit einer kontinuierlichen als auch mit einer diskontinuierlichen Prozessführung. Bevorzugt werden kontinuierlich arbeitende Prozesse, insbesondere Sprühtrocknungs- und Wirbelschicht-Granulationsverfahren angewendet.

Geeignet sind insbesondere Sprühtrocknungsverfahren, in denen die Wirkstofflösung in eine Kammer mit zirkulierender heisser Luft gesprüht wird. Die Atomisierung der Lösung erfolgt z.B. mit Einstoff- oder 2-Stoffdüsen oder durch den Dralleffekt einer schnell rotierenden Scheibe. Das Sprühtrocknungsverfahren kann zur Vergrösserung der Partikelgrösse mit einer zusätzlichen Agglomeration der Flüssigkeitspartikel mit festen Keimen in einem in der Kammer integrierten Wirbelbett kombiniert werden (sog. Fluid-Spray). Die aus einem konventionellen Sprühtrocknungsverfahren entstandenen Feinpartikel ($<100\mu\text{m}$) können gegebenenfalls nach dem Abtrennen aus dem Abluftgasstrom ohne weitere Behandlung als Keime direkt in den Sprühkegel des Atomisators des Sprühtrockners zur Agglomeration mit den Flüssigkeitstropfen des Wirkstoffes zugeführt werden.

Den Lösungen, enthaltend den erfindungsgemässen Katalysator, Bindemittel und weitere Zusätze, lässt sich das Wasser während des Granulationsschrittes rasch entziehen. Ein Agglomerieren der sich im Sprühkegel bildenden Tropfen, bzw. Tropfen mit Feststoffpartikeln ist ausdrücklich beabsichtigt.

Falls erforderlich, werden die im Sprühtrockner gebildeten Granulate in einem kontinuierlich arbeitenden Verfahren, z.B. durch einen Siebungsvorgang abgetrennt. Die Feinanteile und das Überkorn werden im Verfahren entweder direkt (ohne Zwischenlösen) rezykliert oder in der flüssigen Wirkstoffformulierung gelöst und anschliessend nochmals granuliert.

Eine weitere Herstellungsmethode gemäss a) ist ein Verfahren wobei das Polymer mit Wasser gemischt wird und anschliessend der Katalysator in die Polymerlösung

gelöst/suspendiert wird. Hiermit wird eine wässrige Phase gebildet wobei der erfindungsgemässe Katalysator homogen in dieser Phase verteilt ist. Zur gleichen Zeit oder anschliessend wird die wässrige Phase in eine Flüssigkeit, die nicht mit Wasser mischbar ist, dispergiert in Anwesenheit eines Dispersionsstabilisators damit eine stabile Dispersion gebildet wird. Anschliessend wird das Wasser aus der Dispersion entfernt durch Destillation wobei im wesentlichen trockene Teilchen gebildet werden. In diesen Teilchen ist der Katalysator homogen in der Polymermatrix verteilt.

Die erfindungsgemässen Granulate sind abriebfest, staubarm, rieselfähig und gut dosierbar. Sie können in der gewünschten Konzentration des erfindungsgemässen Katalysators direkt einer Formulierung, wie einer Waschmittelformulierung, zugesetzt werden.

Soll der farbige Aspekt der Granulate im Waschmittel unterdrückt werden, dann lässt sich dies z. B. durch Einbettung des Granulats in einen Tropfen aus einer weisslichen, schmelzbaren Substanz ("wasserlösliches Wachs"), bzw. durch Zusatz eines weissen Pigmentes (z.B. TiO_2) in die Formulierung des Granulats erreichen oder bevorzugt durch Umhüllen des Granulats durch eine Schmelze, bestehend z. B. aus einem wasserlöslichen Wachs, so wie es in der EP-A-0 323 407 beschrieben ist, wobei der Schmelze ein weisser Feststoff zugesetzt wird, um den Maskierungseffekt der Hülle zu verstärken.

b) Der erfindungsgemässe Katalysator wird vor der Schmelzgranulierung in einem separaten Schritt getrocknet und, falls erforderlich, in einer Mühle trocken gemahlen, so dass alle Feststoffpartikel $< 50\mu\text{m}$ gross sind. Die Trocknung erfolgt in einer für diesen Zweck üblichen Anlage, z. B. in einem Schaufeltrockner, Vakuumschrank oder Gefriertrockner.

Der feinkörnige Katalysator wird in der Schmelze des Trägermaterials suspendiert und homogenisiert. Die gewünschten Granulate werden aus der Suspension in einem Formgebungsschritt unter gleichzeitiger Erstarrung der Schmelze hergestellt. Die Wahl des geeigneten Schmelzgranulierungsverfahrens ist bedingt durch die gewünschte Grösse der Granulate. Prinzipiell eignen sich alle Verfahren, mit denen sich Granulate in einer Partikelgrösse zwischen 0,1 und 4 mm herstellen lassen. Dies sind Zertropfungsverfahren (mit Erstarrung auf einem Kühlband oder während einer freien Fall in kalter Luft), Schmelzprillierung (Kühlmedium Gas/Flüssigkeit), Schupplierung mit anschliessendem

Zerkleinerungsschritt, wobei die Granulierungsanlage kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben wird.

Falls der farbige Aspekt der Granulate, die aus einer Schmelze hergestellt wurden, im Waschmittel unterdrückt werden soll, können neben dem Katalysator in der Schmelze auch weisse, bzw. farbige Pigmente suspendiert werden, die nach der Erstarrung dem Granulat den gewünschten Farbaspekt verleihen (z.B. Titandioxyd).

Eventuell können die Granulate mit einem Umhüllungsmaterial umhüllt oder verkapselt werden. Als Methoden für diese Umhüllung kommen die üblichen Methoden sowie Umhüllen des Granulats durch eine Schmelze, bestehend z. B. aus einem wasserlöslichen Wachs, wie z.B. in der EP-A-0 323 407 beschrieben, Koazervation, Komplexkoazervation und Oberflächenpolymerisation in Betracht.

Als Umhüllungsmaterialien (c) kommen z.B. wasserlösliche, -dispergierbare oder in Wasser emulgierbare Polymere und Wachse in Betracht.

Als weitere Zusatzstoffe (d) kommen z.B. Netzmittel, Entstäuber, wasserunlösliche oder wasserlösliche Farbstoffe oder Pigmente sowie Lösungsbeschleuniger, optische Aufheller und Sequestriermittel in Betracht.

Überraschenderweise haben die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) und/oder (1') ausserdem eine deutlich verbesserte bleichkatalysierende Wirkung auf gefärbte Anschmutzungen, die sich z.B. auf Kacheln oder Fliesen befinden.

Die Verwendung von mindestens einer Metallkomplexverbindung der Formel (1) und/oder (1') als Katalysatoren für Reaktionen mit Persauerstoffverbindungen in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Kacheln oder Fliesen, ist daher von besonderem Interesse.

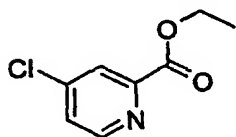
Die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) und/oder (1') besitzen ausserdem zusammen mit Persauerstoffverbindungen hervorragende antibakterielle Wirkung. Die Verwendung von mindestens einer Metallkomplexverbindung der Formel (1) und/oder (1') zur Abtötung von Bakterien oder zum Schutz vor Befall mit diesen ist daher ebenfalls von Interesse.

Die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) und/oder (1') eignen sich ausserdem hervorragend zur selektiven Oxidation im Rahmen der organischen Synthese. Hierbei handelt es sich im besonderen um die Oxidation von organischen Molekülen, wie z.B. Olefinen zu Epoxiden. Solche selektiven Transformationen werden insbesondere in der Prozesschemie benötigt. Die Verwendung von mindestens einer Metallkomplexverbindung der Formel (1) und/oder (1') in selektiven Oxidationsreaktionen im Rahmen der organischen Synthese stellt daher einen weiteren Erfindungsgegenstand dar.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, falls nicht anders angegeben. Temperaturen sind, falls nicht anders vermerkt, in Grad Celsius angegeben.

SYNTHESE VON VERBINDUNGEN VOM PYRIMIDIN-TYP

Beispiel 1: 4-Chlor-pyridin-2-carbonsäure-ethylester



a) Schritt 1:

Zu 295 ml (4.06 mol) Thionylchlorid werden unter Rühren bei 40°C 10.0 ml (0.130 mol) N,N-Dimethylformamid getropft. Anschliessend wird über eine halbe Stunde 100 g (0.812 mol) Picolinsäure zugegeben. Man erwärmt vorsichtig auf 70°C und rührt bei dieser Temperatur während 24 h, wobei die entstehenden Gase über eine mit Natronlauge beschickte Waschflasche abgeleitet werden. Man engt ein, koevaporiert noch dreimal mit je 100 ml Toluol, verdünnt mit diesem Lösemittel auf 440 ml, und trägt die Lösung in ein Gemisch aus 120 ml abs. Ethanol und 120 ml Toluol ein. Die Mischung wird auf ca. die Hälfte des Volumens aufkonzentriert, auf 4°C gekühlt, abgenutscht und mit Toluol gewaschen. Man erhält 4-Chlor-pyridin-2-carbonsäure-ethylester hydrochlorid als beiges, hygroskopisches Pulver.

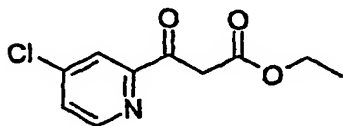
b) Schritt 2:

Das in Schritt 1 erhaltene Hydrochlorid wird in 300 ml Essigsäureethylester und 200 ml deionisiertem Wasser aufgenommen und mit 4N Natriumhydroxid-Lösung neutral gestellt. Nach Phasentrennung wird zweimal mit je 200 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt.

Man 4-Chlor-pyridin-2-carbonsäure-ethylester als braunes Öl, welches bei Bedarf destillativ gereinigt werden kann.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): 8.56 (d, $J=5.0$ Hz, 1H); 8.03 (d, $J=1.8$ Hz, 1H); 7.39 (dd, $J=5.4, 1.8$ Hz, 1H); 4.39 (q, $J=7.0$ Hz, 2H); 1.35 (t, 3 H, $J=7.0$ Hz).

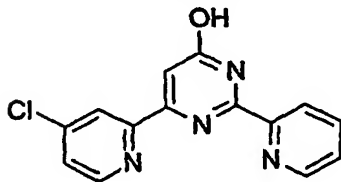
Beispiel 2: 3-(4-Chlor-pyridin-2-yl)-3-oxo-propionsäure-ethylester



In einer Stickstoffatmosphäre wäscht man 4 g (ca. 60 % Dispersion in Paraffinöl, ca. 100 mmol) Natriumhydrid zweimal mit je 60 ml n-Hexan und addiert anschliessend 400 ml abs. Tetrahydrofuran. Man erwärmt auf 50°C und tropft über 2 h eine Lösung von 13.36 g (72 mmol) 4-Chlor-pyridin-2-carbonsäure-ethylester und 10.04 g (114 mmol) Essigsäureethylester in 60 ml abs. Tetrahydrofuran zu, wobei das Gemisch heftig zu Sieden beginnt. Nach dem Abklingen der Exothermie wird während 12 h bei Raumtemperatur ausgerührt. Man gibt die gelbe Suspension auf 400 ml Eiswasser, stellt mit 15-proz. Salzsäure neutral und konzentriert die Lösung auf halbes Volumen. Man extrahiert sodann zweimal mit je 200 ml Essigsäureethylester, vereinigt und trocknet die org. Auszüge (Natriumsulfat), filtriert und engt ein. Man erhält 14.5 g 3-(4-Chlor-pyridin-2-yl)-3-oxo-propionsäure-ethylester als hellbraunes Öl, welches ohne weitere Reinigung für weitere Synthesen verwendet wird.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): [12.33 (s, 1H, Enol)]; 8.53 (d, $J=5.4$ Hz, 1H) [8.48 (d, $J=5.4$ Hz, 1H, Enol)]; 8.02 (d, $J=2.3$ Hz, 1H) [7.88 (d, $J=1.8$ Hz, 1H, Enol)]; 7.49-7.44 (qm, 2 H) [7.35-7.30 (qm, 1H, Enol)]; [6.31 (s, 1H, Enol)]; 4.19-4.11 (m, 4H) [4.29-4.22 (qm, 2H, Enol)]; 1.24-1.17 (tm, 3H) [1.33-1.27 (tm, 3H, Enol)].

Beispiel 3: 6-(4-Chlor-pyridin-2-yl)-2-pyridin-2-yl-pyrimidin-4-ol (Ligand PM1)

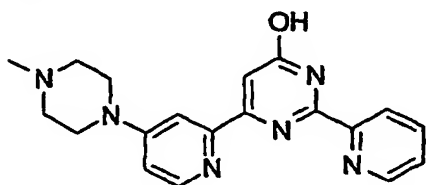


13.15 g (58 mmol) 3-(4-Chlor-pyridin-2-yl)-3-oxo-propionsäure-ethylester werden in 400 ml Ethanol gelöst und mit 9.10 g (58 mmol) 2-Amidinopyridin-hydrochlorid versetzt. Nach

Addition von 14.44 ml 4N Natronlauge wird 7 Stunden unter Rückfluss gekocht. Man kühlt ab und konzentriert die Mischung auf ein Fünftel des ursprünglichen Volumens. Man filtriert das Rohprodukt ab, kristallisiert aus Methanol um, und erhält 6-(4-Chlor-pyridin-2-yl)-2-pyridin-2-yl-pyrimidin-4-ol als beige Nadeln.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): 12.33 (br s, 1H); 8.76 (d, J=4.5 Hz, 1H); 8.69 (d, J=5.4 Hz, 1H); 8.62 (d, J=7.7 Hz, 1H); 8.50 (d, J=1.8 Hz, 1H); 8.15-8.03 (tm, 1H); 7.75-7.63 (m, 2H); 7.25 (s, 1H).

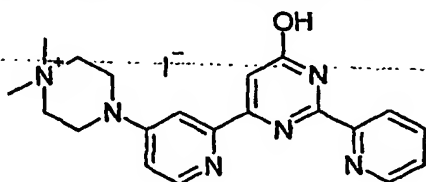
Beispiel 4: 6-[4-(4-Methyl-piperazin-1-yl)-pyridin-2-yl]-2-pyridin-2-yl-pyrimidin-4-ol
(Ligand PM1)



Ein Gemisch aus 3.51 g (12.3 mmol) 6-(4-Chlor-pyridin-2-yl)-2-pyridin-2-yl-pyrimidin-4-ol, 27.4 ml (303 mmol, 20 Äquivalente, 30.38 g) 1-Methyl-piperazin und 84 mg (0.05 mmol, 0.05 Äquivalente) Zink(II)-chlorid in 50 ml 2-Methyl-2-butanol wird für 22 h am Rückfluss gekocht. Man engt am Rotationsverdämpfer zur Trockne ein, versetzt mit 50 ml Wasser, versetzt mit 3.6 g EDTA, und stellt mit verdünnter Natronlauge auf pH 9. Man extrahiert dreimal mit je 150 ml Chloroform, vereinigt und trocknet die organischen Auszüge (Natriumsulfat). Man engt am Rotationsverdampfer ein und kristallisiert das Rohprodukt aus Toluol um. Man erhält 6-[4-(4-Methyl-piperazin-1-yl)-pyridin-2-yl]-2-pyridin-2-yl-pyrimidin-4-ol als weisslichen Feststoff.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): 10.99 (br s, 1H); 8.56 (d, J=4.1 Hz, 1H); 8.44 (d, J=7.7 Hz, 1H); 8.25 (d, J=5.9 Hz, 1H); 7.91-7.81 (tm, 1H); 7.78 (s, 1H); 7.48-7.33 (tm, 1H); 6.66-6.56 (m, 1H); 3.39 (t, J=5.0 Hz, 4H); 2.53 (t, J=5.0 Hz, 4H); 2.30 (s, 3H).

Beispiel 5: Quaternisierung von 6-[4-(4-Methyl-piperazin-1-yl)-pyridin-2-yl]-2-pyridin-2-yl-pyrimidin-4-ol mit Methyljodid zu Ligand PM3

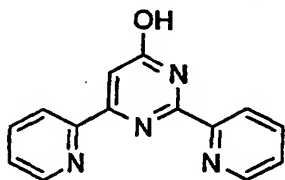


Zu einer Suspension von 1.045 g (3 mmol) 6-[4-(4-Methyl-piperazin-1-yl)-pyridin-2-yl]-2-pyridin-2-yl-pyrimidin-4-ol in 20 ml Acetonitril tropft man 417 mg (2.94 mmol, 0.98 Äquivalente) Methyljodid zu. Man rührt während 14 h bei Raumtemperatur, erhitzt dann für 10 Min. auf 60°C, kühlt ab und filtriert das entstandene, quaternisierte 6-[4(4-Methyl-piperazin-1-yl)-pyridin-2-yl]-2-pyridin-2-yl-pyrimidin-4-ol als weisses Pulver ab.

¹H-NMR (360 MHz, D₂O): 8.33 (d, J=4.5 Hz, 1H); 7.73-7.64 (m, 1H); 7.64-7.56 (m, 1H); 7.42-7.31 (m, 2H); 6.78 (d, 2.3 Hz, 1H); 6.33 (s, 1H); 6.31-6.26 (m, 1H).

Beispiel 6: 2,6-Di(2-pyridinyl)-4-pyrimidinol (Ligand PM4)

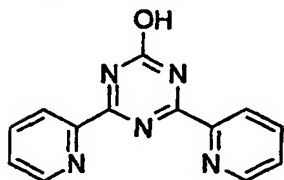
(erhältlich bei Fa. Bionet, Best.-Nr. 11G-917)



ESI-MS: m/z = 251 [M+H]⁺.

SYNTHESE VON VERBINDUNGEN VOM TRIAZIN-TYP

Beispiel 7: 4,6-Di-pyridin-2-yl-[1,3,5]triazin-2-ol (Ligand TZ1)

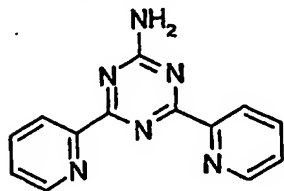


Zu einer Lösung von 5.21 g (50 mmol) 2-Cyanopyridin und 1.50 g (25 mmol) Harnstoff in 100 ml Dimethylsulfoxid gibt man portionenweise 1.0 g (ca. 60 % Dispersion in Paraffinöl, ca. 25 mmol) Natriumhydrid. Die entstandene Suspension wird für 3 h bei Raumtemperatur gehalten, und anschliessend für 23 h auf 75°C erwärmt. Man kühlt ab und gibt auf 100 ml Eiswasser. Man stellt mit 2 N Schwefelsäure neutral, filtriert das Rohprodukt ab, kristallisiert aus 55 ml Methanol um, und erhält 4,6-Di-pyridin-2-yl-[1,3,5]triazin-2-ol als weissen Feststoff.

¹H-NMR (360 MHz, CD₃OD): 8.68-8.6 (m, 4H); 7.95 (ddd, J=7.7,7.7,1.8 Hz, 2H); 7.50 (ddd, J=7.7,4.5,1.4 Hz, 2H).

Beispiel 8: 4,6-Di-pyridin-2-yl-[1,3,5]triazin-2-ylamin (Ligand TZ2)

Synthese nach F.H. Case et al., J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 905-906.



Ein Gemisch aus 5.21 g (50 mmol) 2-Cyanopyridin und 2.39 g (25 mmol) Guanidinhydrochlorid in 100 ml Dimethylsulfoxid wird portionenweise mit 1.0 g (ca. 60 % Dispersion in Paraffinöl, ca. 25 mmol) Natriumhydrid versetzt. Man rührt 2 h bei Raumtemperatur, und anschliessend während 23 h bei 75°C. Man kühlt ab und gibt auf 100 ml Eiswasser. Man filtriert und erhält nach Trocknen im Vakuum 4,6-Di-pyridin-2-yl-[1,3,5]triazin-2-ylamin als weissen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, DMSO- d_6): 8.82-8.73 (md, 2H); 8.44 (d, $J=8.1$ Hz, 2H); 8.10-7.95 (tm, 2H); 7.90 br s, 2H); 7.64-7.55 (m, 2H).

SYNTHESE VON METALLKOMPLEXEN

Beispiel 9: Mangankomplex mit 6-[4-(4-Methyl-piperazin-1-yl)-pyridin-2-yl]-2-pyridin-2-yl-pyrimidin-4-ol (Ligand PM2)

Zu einer Lösung von 886 mg (2.5 mmol) 6-[4-(4-Methyl-piperazin-1-yl)-pyridin-2-yl]-2-pyridin-2-yl-pyrimidin-4-ol in 200 ml Wasser werden 503 mg (2.5 mmol) Manganchlorid-tetrahydrat gegeben. Die Lösung wird anschliessend gefriergetrocknet. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{MnN}_6\text{O} \times 2.92 \text{ H}_2\text{O}$, gelber Feststoff.

Berechnet C 43.32 H 4.94 N 15.95 Cl 13.46 Mn 10.43 H_2O 9.98, gefunden C 43.10 H 4.95 N 16.03 Cl 13.29 Mn 10.4 H_2O 9.99.

Beispiel 10: Mangankomplex mit quaternisiertem 6-[4-(4-Methyl-piperazin-1-yl)-pyridin-2-yl]-2-pyridin-2-yl-pyrimidin-4-ol (Ligand PM3)

Zu einer Lösung von 294 mg (0.6 mmol) quaternisiertem 6-[4-(4-Methyl-piperazin-1-yl)-pyridin-2-yl]-2-pyridin-2-yl-pyrimidin-4-ol in 200 ml Wasser werden 119 mg (0.6 mmol) Manganchlorid-tetrahydrat gegeben. Die Lösung wird anschliessend gefriergetrocknet.

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{MnN}_6\text{O} \times 3.75 \text{ H}_2\text{O}$, gelboranger Feststoff.

Berechnet C 35.13 H 4.50 N 12.29 Cl 10.37 Mn 8.03 H₂O 9.88, gefunden C 35.38 H 5.00 N 12.39 Cl 10.70 Mn 7.99 H₂O 9.87.

ANWENDUNGSBEISPIELE

Anwendungsbeispiel 1: (Bleichwirkung in Waschmitteln)

7.5 g weisses Baumwollgewebe und 2.5 g einer Teeanschmutzung auf Baumwollgewebe werden in 80 ml Waschlauge behandelt. Diese Lauge enthält ein Standardwaschmittel (IEC 60456 A*) in einer Konzentration von 7.5 g/l. Die Wasserstoffperoxid-Konzentration beträgt 8.6 mmol/l. Die Katalysator-Konzentration (1:1-Komplex aus Mangan(II)chlorid-tetrahydrat mit dem jeweiligen Liganden, hergestellt in Methanol oder Wasser, wie oben beschrieben) beträgt 50 µmol/l. Der Waschprozess findet in einem Stahlbecher in einem LINITEST-Apparat während 30 Min bei 40°C statt. Zur Bewertung der Bleichergebnisse wird die durch die Behandlung hervorgerufene Helligkeitszunahme DY (Helligkeitsdifferenz gemäss CIE) der Anschmutzung spektrophotometrisch ermittelt, im Vergleich zu Werten ohne Zusatz von Katalysator, siehe Tabelle 1.

Tabelle 1

Mn-Komplex mit	DY Zunahme
Ligand PM2	5.3
Ligand PM3	7.4
Ligand PM4	3.8
Ligand TZ1	1.1
Ligand TZ2	1.2

Aus den Beispielen ersieht man den deutlichen Helligkeitsgewinn gegenüber dem katalysatorfreien Waschprozess (DY=0).

Anwendungsbeispiel 2: (Reinigungsleistung bei verschmutzten Oberflächen)

Ein mit Melanin, einem Pigment, welches typischerweise für die Eigenfarbe von Schimmel verantwortlich ist, angeschmutztes Filterpapier wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung benetzt, die 0.4% Natriumhydrogencarbonat, 0.5% Natriumcarbonat, 0.2% eines

nichtionischen Tensides (Fettalkoholpolyethylenglykoether), 2% Wasserstoffperoxid sowie wahlweise 100 ppm eines Katalysators, hergestellt wie im Anwendungsbeispiel 1 beschrieben, enthält. Das Filterpapier wird nach 20 Min mit Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. Die Helligkeit Y des Filterpapiers vor bzw. nach dem Versuch wird mittels Remissionsspektroskopie (gemäss CIE) bestimmt und die Bleichleistung als Differenz beider Messungen (DY) bestimmt (Tabelle 2). Um die Bleichleistung der Katalysatoren einschätzen zu können, wird ein Kontrollexperiment mit oben genannter Lösung, jedoch ohne Katalysator durchgeführt.

Tabelle 2:

Katalysator	DY
nur H ₂ O ₂	17.5
mit Mn-Ligand PM2	49.7
mit Mn-Ligand PM3	49.6

Die Ergebnisse zeigen, dass durch den Einsatz eines erfindungsgemäßen Katalysators die Bleichleistung von Wasserstoffperoxid erheblich gesteigert werden kann.

Anwendungsbeispiel 3: (Katalysierte Sauerstoff-Bleiche von Morin in Lösung)

Zu einer Lösung von 160 µM Morin in 10 mM Carbonat-Puffer (pH 10) wird zum Zeitpunkt t=0 eine Katalysator Lösung (10 µM Mn-Komplex aus Mn(II) chlorid-tetrahydrat mit dem jeweiligen Liganden in Methanol oder Wasser, wie oben beschrieben) zugesetzt. Gemessen wird die Extinktion der in eine thermostatisierbare Küvette mit Rührvorrichtung überführten Lösung bei 40 °C, bei einer Wellenlänge von 410 nm über einen Zeitraum von 50 Min. In der Tabelle 3 sind die Werte für die Entfärbung nach einer Versuchsdauer von 5 Min in Prozent angegeben:

Tabelle 3:

Versuch mit	Ausmaß der Entfärbung nach 5 Min (%)
Mn-Ligand PM2	49
Mn-Ligand PM3	34
ohne Kat.	8
ohne Kat., mit 10 mM H ₂ O ₂	13

Man erkennt, dass die Bleichwirkung der erfindungsgemäßen Substanzen, der Wert der Referenz (System ohne Katalysator) sowie der von 10 mM Wasserstoffperoxid allein überlegen ist.

Anwendungsbeispiel 4: (Katalytische Bleiche von Zellstoff)

20 g Zellstoff [TMP-CT CSF129, Ref. Nr. P-178635 (ISO 57.4)] wird in einem Liter Wasser während 41 h eingeweicht und anschliessend 2 Min im Mixer zu einer breiartigen Pulpe verrührt. Ein Bleichbad, enthaltend 50 g der derart hergestellten Pulpe in 190 ml wässr. Puffer (4g/L Natriumcarbonat), ausserdem 10 mM Wasserstoffperoxid und wahlweise 2 µM Mangankatalysator mit Ligand PM2 (hergestellt wie vorstehend beschrieben), wird während 30 Min bei 23 °C gehalten. Anschliessend wird filtriert und während 3 h luftgetrocknet. Ein zu einem runden Blatt mit Durchmesser 10 cm gepresstes Muster wird anschliessend auf die erreichte Helligkeit Y (gemäss CIE, Remissionsspektroskopie) hin untersucht. Die Resultate sind in der untenstehenden Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Helligkeitsmessung der Zellstoff-Muster verschiedener Systeme

mit Peroxid	mit Peroxid und Katalysator
64.1	65.6

Aus der Tabelle 4 geht klar hervor, dass mit dem katalytischen Bleichsystem hellere Zellstoff-Muster erhalten werden.

Anwendungsbeispiel 5: (Katalytische Lignin-Bleiche in Lösung)

Drei Bechergläser werden mit unterschiedlichen Lignin-haltigen Gemischen beschickt:

System 1, enthaltend:

200 ml Prüflösung, enthaltend 0.1 M Carbonatpuffer (pH 10) und Alkali-Lignin-Lösung (Aldrich Nr. 37,095-9; 5 ml einer 10 g/L-Lösung).

System 2, enthaltend zusätzlich 20 mM Wasserstoff-Peroxid-Lösung.

System 3, wie System 2, jedoch enthaltend zusätzlich 10 µM Mangankatalysator mit Ligand PM2, hergestellt wie oben beschrieben.

Als Mass für die Bleichaktivität des jeweiligen Systems wird nach 35 Minuten spektrophotometrisch die Absorbanz bei 425 nm Wellenlänge bestimmt (Tabelle 5).

Tabelle 5: Absorbanz-Messung bei 425 nm

System 1	System 2	System 3
0.523	0.479	0.454

Aus der Tabelle 5 geht hervor, dass das katalytische System 3 Lignin besser bleicht als die katalysatorfreien Systeme 1 bzw. 2.

Anwendungsbeispiel 6: (Wirkung als Katalysator für Farbtransferinhibierung (dye transfer inhibition, DTI))

Gemäss dieser Anwendung soll, insbesondere in Waschflotten, das Wiederaufziehen von migrierenden Farbstoffen verhindert werden.

7.5 g weisses Baumwollgewebe wird in 80 ml Waschlauge behandelt. Diese Lauge enthält ein Standardwaschmittel (IEC 60456 A*) in einer Konzentration von 7.5 g/L, 8.6 mmol/L Wasserstoffperoxid und eine Lösung des Testfarbstoffes Reactive Blue 238 (6 mg/l der 100 % Formulierung). Man stellt vorgängig durch Mischen einer wässrigen Lösung von Mangan(II)-chlorid tetrahydrat oder Eisen(II)-chlorid und dem entsprechenden Liganden die Katalysatorlösung her. Damit wird eine Katalysator-Konzentration von 50 µmol/l in der Flotte eingestellt. Der Waschprozess findet in einem Stahlbecher in einem LINITEST-Apparat während 30 Minuten bei 40°C statt. Zur Untersuchung der Wirksamkeit der Katalysatoren wird die DTI- Wirksamkeit bestimmt. Die DTI (Dye transfer inhibition / ...

Farbstofftransferverhinderung) Wirksamkeit a ist als folgender Prozentsatz definiert:

$$a = ([Y(E) - Y(A)] / [Y(W) - Y(A)]) * 100$$

wobei $Y(W)$, $Y(A)$ und $Y(E)$ die CIE-Helligkeiten des weissen Materials, des ohne Katalysatorzusatz behandelten Materials und des mit Katalysatorzusatz behandelten Materials (in dieser Reihenfolge) bedeuten. $a = 100\%$ entspricht einem perfekten Katalysator, der die Anfärbung des Weissmaterials vollständig unterbindet. Die Reflexionsspektren der Muster wurden mit einem SPECTRAFLASH 2000 gemessen und gemäss Standardprozedur nach CIE in Helligkeiten (D65/10) transformiert. Die Resultate sind in folgender Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6:

Versuch mit	DTI-Effekt a
Mn-Ligand PM2	20 %
Mn-Ligand PM3	32 %
Fe-Ligand PM2	99 %
Fe-Ligand PM3	99 %

Aus Tabelle 6 geht deutlich die Fähigkeit der Katalysatoren zur Farbtransfer-Inhibierung hervor.

Patentansprüche

1. Die Verwendung von Verwendung von mindestens einer Metallkomplexverbindungen der Formel (1)



worin

Me Mangan, Titan, Eisen, Kobalt, Nickel oder Kupfer ist,

X ein koordinierender oder verbrückender Rest ist,

n und m unabhängig voneinander eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 8 bedeuten,

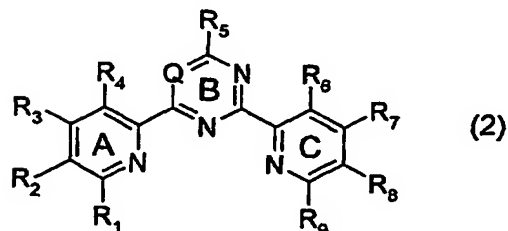
p eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 32,

z die Ladung des Metallkomplexes,

Y ein Gegenion ist,

q = z/(Ladung Y), und

L ein Ligand der Formel (2)



ist, worin

Q N oder CR₁₀ darstellt,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander je Wasserstoff; gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl; Cyano; Halogen; Nitro; -COOR₁₁ oder -SO₃R₁₁, worin R₁₁ jeweils Wasserstoff, ein Kation oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl ist; -SR₁₂, -SO₂R₁₂ oder -OR₁₂, worin R₁₂ jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl ist; -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄; -N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅; -(C₁-C₆alkylen)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅; -N(R₁₂)-(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄]₂; -N(R₁₂)-(C₁-C₆alkylen)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅;

$-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ oder $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$, worin R_{12} die oben angegebenen Bedeutungen hat und R_{13} , R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1-C_{18} -Alkyl oder Aryl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, als Katalysatoren für Oxidationen.

2. Verwendung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Me Mangan ist, welches im Oxidationszustand II, III, IV oder V vorliegt.

3. Verwendung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Me Eisen ist, welches im Oxidationszustand II, III oder IV vorliegt.

4. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass X CH_3CN , H_2O , F^- , Cl^- , Br^- , HOO^- , O_2^{2-} , O^{2-} , $R_{16}COO^-$, $R_{16}O^-$, $LMeO^-$ oder $LMeOO^-$ ist, worin R_{16} Wasserstoff, $-SO_3C_1-C_4\text{alkyl}$ oder gegebenenfalls substituiertes C_1-C_{18} -Alkyl oder Aryl ist, und L und Me die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

5. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Y $R_{17}COO^-$, ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , $R_{17}SO_3^-$, $R_{17}SO_4^-$, SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , Citrat, Tartrat oder Oxalat ist, worin R_{17} Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1-C_{18} -Alkyl oder Aryl ist.

6. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2, bedeutet.

7. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass m eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder 2, insbesondere 1, bedeutet.

8. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass p eine ganze Zahl mit dem Wert von 0 bis 4, insbesondere 2, bedeutet.

9. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass z eine ganze Zahl mit einem Wert von 8- bis 8+ bedeutet.

10. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9 dadurch gekennzeichnet, dass Aryl für unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthyl-amino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl steht.

11. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem von R₁₃ und R₁₄ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom gebildeten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring um einen unsubstituierten oder durch C₁-C₄-Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring handelt, worin die Stickstoffatome gegebenenfalls quaternisiert sein können.

12. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass R₅ C₁-C₁₂-Alkyl; unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl; Cyano; Halogen; Nitro; -COOR₁₁, oder -SO₃R₁₁, worin R₁₁ jeweils Wasserstoff, ein Kation, C₁-C₁₂-Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl ist; -SR₁₂, -SO₂R₁₂ oder -OR₁₂, worin R₁₂ jeweils Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl ist; -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄; -N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅; -(C₁-C₆alkylen)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅; -N(R₁₂)-(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄; -N(R₁₂)-(C₁-C₆alkylen)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅; -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ oder -N(R₁₂)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅, worin R₁₂ eine der obigen Bedeutungen haben kann und R₁₃, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder R₁₃ und R₁₄ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C₁-C₄-Alkyl und/oder substituiertes C₁-C₄-Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring bilden, worin das Stickstoffatom quaternisiert sein kann, und R₁, R₂, R₃, R₄, R₆, R₇, R₈, R₉ und R₁₀ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben kann oder Wasserstoff bedeuten.

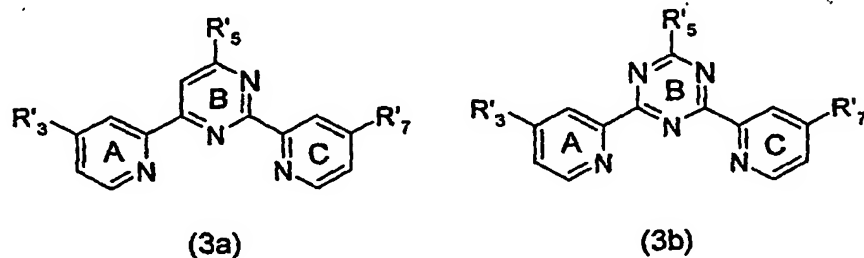
13. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass

R_5 unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Phenyl oder Hydroxyl substituiertes Phenyl; Cyano; Nitro; $-COOR_{11}$ oder $-SO_3R_{11}$, worin R_{11} jeweils Wasserstoff, ein Kation, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl ist; $-SR_{12}$, $-SO_2R_{12}$ oder $-OR_{12}$, worin R_{12} jeweils Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl ist; $-N(CH_3)-NH_2$ oder $-NH-NH_2$; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino; oder ein unsubstituierter oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierter Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring bedeutet.

14. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass R_5 in L C_1 - C_4 -Alkoxy; Hydroxy; Hydrazin; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino; oder der unsubstituierte oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierte Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring bedeutet.

15. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass für R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} in L die für R_5 angegebenen Bedeutungen in Anspruch 12 – 14 gelten, wobei diese Reste jedoch zusätzlich Wasserstoff bedeuten können.

16. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass L Verbindungen der Formel (3a) und/oder (3b)



darstellt,

wobei für R'_3 , R'_5 für R'_7 die in den Ansprüchen 1 – 15 angegebenen Bedeutungen gelten.

17. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 – 11, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Metallkomplexverbindung der Formel (1')



worin

Me Mangan, Titan, Eisen, Kobalt, Nickel oder Kupfer ist,

X ein koordinierender oder verbrückender Rest ist,

n und m unabhängig voneinander eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 8 bedeuten,

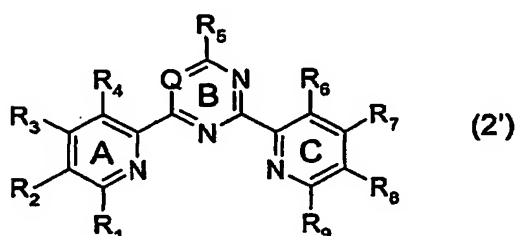
p eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 32,

z die Ladung des Metallkomplexes,

Y ein Gegenion ist,

q = z/(Ladung Y), und

L' ein Ligand der Formel (2')



ist, worin

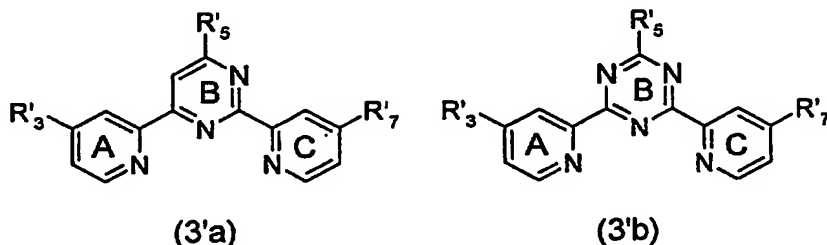
Q N oder CR₁₀ darstellt,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander je Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl; Cyano; Halogen; Nitro; -COOR₁₁ oder -SO₃R₁₁, worin R₁₁ jeweils Wasserstoff, ein Kation oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl ist; -SR₁₂, -SO₂R₁₂ oder -OR₁₂, worin R₁₂ jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl ist; -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄; -N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -(C₁-C₆alkylen)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -N(R₁₂)-(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄]₂; -N(R₁₂)-(C₁-C₆alkylen)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -N[(C₁-C₆alkylen)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅]₂; -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ oder -N(R₁₂)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅, worin R₁₂ die oben angegebenen Bedeutungen hat und R₁₃, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl sind, oder R₁₃ und R₁₄ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, mit der Massgabe, dass mindestens einer der Substituenten R₁ – R₁₀ ein quaternisiertes Stickstoffatom, welches nicht direkt an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, enthält, als Katalysatoren für Oxidationen verwendet wird.

18. Verwendung gemäss Ansprüche 17, dadurch gekennzeichnet, dass R_6 nicht Wasserstoff bedeutet.

19. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 17 - 18, dadurch gekennzeichnet, dass R_5 in L' unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Phenyl oder Hydroxyl substituiertes Phenyl; Cyano; Nitro; $-COOR_{11}$ oder $-SO_3R_{11}$ ist, worin R_{11} jeweils Wasserstoff, ein Kation, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl ist; $-SR_{12}$, $-SO_2R_{12}$ oder $-OR_{12}$ ist, worin R_{12} jeweils Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl ist; $-N(CH_3)-NH_2$ oder $-NH-NH_2$; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino bedeutet, worin die Stickstoffatome, vor allem die nicht an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebundenen Stickstoffatome, gegebenenfalls quaternisiert sein können; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkyl- $N^+R_{13}R_{14}R_{15}$ ist, worin R_{13} , R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein C_1 - C_4 -Alkyl oder durch mindestens ein unsubstituiertes C_1 - C_4 -Alkyl und/oder substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring bilden, worin das Stickstoffatom quaternisiert sein kann; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkyl- $NR_{13}R_{14}$ bedeutet, worin R_{13} und R_{14} die oben genannten Bedeutungen haben können.

20. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 17 - 19, dadurch gekennzeichnet, dass L' eine Verbindung der Formel (3'a) und/oder (3'b)

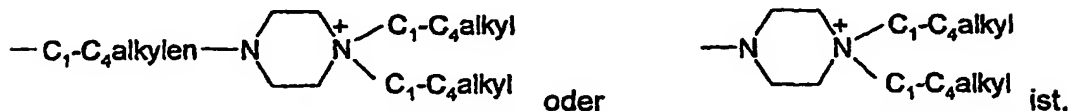


darstellt,

wobei für R'_3 , R'_5 und R'_7 die oben für R_5 angegebenen Bedeutungen und Bevorzungen gelten, wobei R'_3 und R'_7 zusätzlich Wasserstoff sein können.

21. Verwendung gemäss Ansprüche 17 – 20, dadurch gekennzeichnet, dass

(i) mindestens einer der Substituenten R₃, R₅ und R₇ einen der Reste



worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann, und worin die unabhängig voneinander unverzweigten oder verzweigten Alkylgruppen gegebenenfalls substituiert sein können und worin der Piperazinring kann gegebenenfalls substituiert sein kann, darstellt.

22. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 17 – 21, dadurch gekennzeichnet, dass L' genau 1 quaternisiertes Stickstoffatom enthält.

23. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 17 – 22, dadurch gekennzeichnet, dass L' genau 2 oder genau 3 quaternisierte Stickstoffatome enthält.

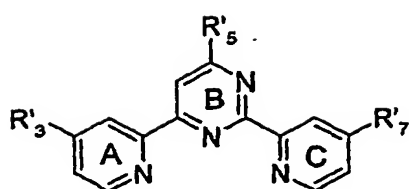
24. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 - 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation mit molekularem Sauerstoff und/oder Luft durchgeführt wird.

25. Metallkomplexverbindungen der Formel (1a)

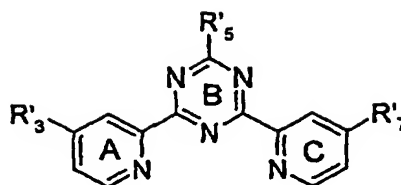


worin alle Substituenten, die in den Ansprüchen 1 - 16 definierten Bedeutungen haben.

26. Metallkomplexverbindungen der Formel (1a) gemäss Anspruch 25, worin L eine Verbindung der Formel (3a) und/oder (3b)



(3a)



(3b)

ist, worin

R'_5 C_1 - C_4 -Alkoxy; Hydroxy; im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino; oder $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$,
worin

R_{12} Wasserstoff; C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl ist, und

R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff; unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C_1 - C_4 -Alkyl und/oder substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, insbesondere einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, bilden, und

R'_3 und R'_7 unabhängig voneinander Wasserstoff; C_1 - C_4 -Alkoxy; Hydroxy; im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino; oder $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$, worin

R_{12} Wasserstoff; C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl ist, und

R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen

mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C₁-C₄-Alkyl und/oder substituiertes C₁-C₄-Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, insbesondere einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, bilden,

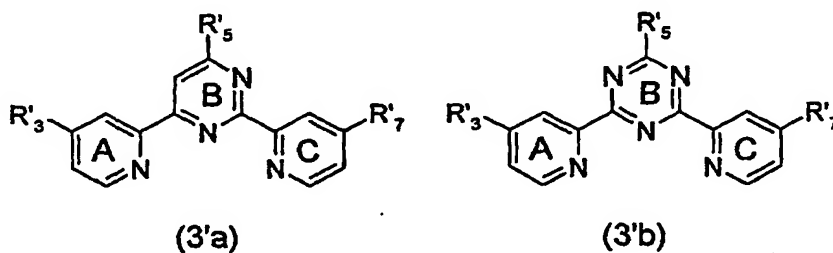
bedeuten.

27. Metallkomplexverbindungen der Formel (1'a)



worin alle Substituenten, die in den Claims 17 - 23 definierten Bedeutungen haben.

28. Metallkomplexverbindungen der Formel (1'a) gemäss Anspruch 27, worin L' eine Verbindung der Formel (3'a) und/oder (3'b)

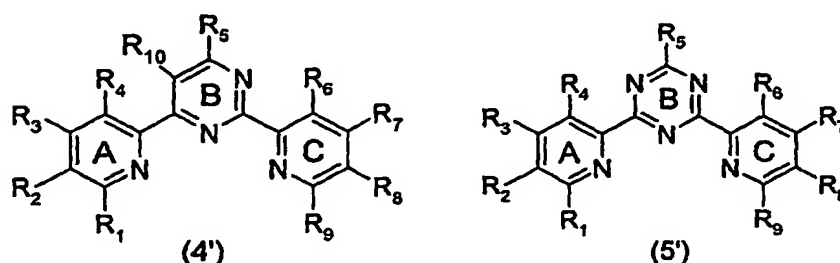


wobei für R'₃, R'₅ und R'₇ die oben für R₅ in den Ansprüchen 17 - 23 angegebenen Bedeutungen und Bevorzungen gelten, wobei R'₃ und R'₇ zusätzlich Wasserstoff sein können, mit der Massgabe, dass

- (i) mindestens einer der Substituenten R'₃, R'₅ und R'₇ einen Rest
- (C₁-C₆alkylen)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅; -N(R₁₂)-(C₁-C₆alkylen)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅;
 - N[(C₁-C₆alkylen)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅]₂; -N(R₁₂)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅, worin R₁₂ die oben angegebenen Bedeutungen hat und R₁₃, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl sind, oder R₁₃ und R₁₄ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden; oder -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄;
 - N(R₁₂)-(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄]₂; -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄, worin R₁₂ und R₁₅ die oben angegebenen Bedeutungen haben und R₁₃ und R₁₄ zusammen

mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C₁-C₄-Alkyl und/oder substituiertes C₁-C₄-Alkyl substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, worin mindestens ein Stickstoffatom, das nicht an einen der Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, quaternisiert ist, darstellen.

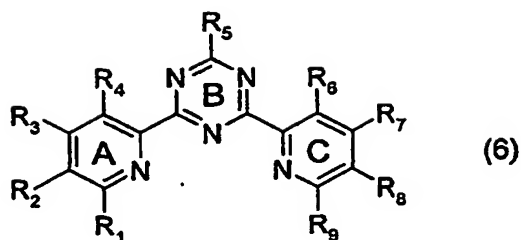
29. Liganden L' gemäss den Ansprüchen 17 – 23, 27 und 28 der Formeln (4') und (5')



dar, worin

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander je Wasserstoff; gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl; Cyano; Halogen; Nitro; -COOR₁₁ oder -SO₃R₁₁, worin R₁₁ jeweils Wasserstoff, ein Kation oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl ist; -SR₁₂, -SO₂R₁₂ oder -OR₁₂, worin R₁₂ jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl ist; -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄; -N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅; -(C₁-C₆alkylen)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅; -N(R₁₂)-(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₆alkylen)-NR₁₃R₁₄]₂; -N(R₁₂)-(C₁-C₆alkylen)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅; -N[(C₁-C₆alkylen)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅]₂; -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ oder -N(R₁₂)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅, worin R₁₂ die oben angegebenen Bedeutungen hat und R₁₃, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl sind, oder R₁₃ und R₁₄ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, mit der Massgabe, dass mindestens einer der Substituenten R₁ – R₁₀ ein quaternisiertes Stickstoffatom, welches nicht direkt an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, enthält, bedeuten.

30. Liganden L gemäss den Ansprüchen 1 – 16, 25 und 26 der Formeln (6)



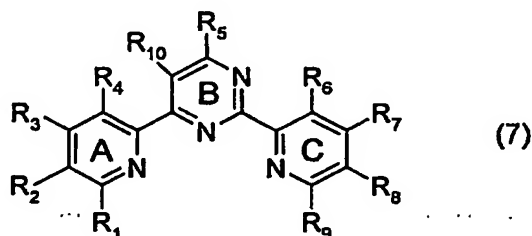
worin

R_1 , R_2 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 unabhängig voneinander je Wasserstoff; gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl; Cyano; Halogen; Nitro; $-COOR_{11}$ oder $-SO_3R_{11}$, worin R_{11} jeweils Wasserstoff, ein Kation oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl ist; $-SR_{12}$, $-SO_2R_{12}$ oder $-OR_{12}$, worin R_{12} jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl ist; $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6alkylen)-NR_{13}R_{14}$; $-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6alkylen)-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6alkylen)-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6alkylen)-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6alkylen)-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6alkylen)-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ oder $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$, worin R_{12} die oben angegebenen Bedeutungen hat und R_{13} , R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, und

R_3 durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Hydroxyl, Sulfo, Sulfat, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl; $-CH_3$; C_3 - C_{18} -Alkyl; Cyano; Halogen; Nitro; $-COOR_{11}$ oder $-SO_3R_{11}$, worin R_{11} jeweils Wasserstoff, ein Kation oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl ist; $-SR_{12}$, $-SO_2R_{12}$ oder $-OR_{12}$, worin R_{12} jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl ist; $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6alkylen)-NR_{13}R_{14}$; $-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6alkylen)-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6alkylen)-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6alkylen)-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6alkylen)-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6alkylen)-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ oder $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$, worin R_{12} die oben angegebenen Bedeutungen hat und R_{13} , R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen

gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, bedeuten.

31. Liganden L gemäss den Ansprüchen 1 – 16, 25 und 26 der Formel (7)



worin

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander je Wasserstoff; gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl; Cyano; Halogen; Nitro; $-COOR_{11}$ oder $-SO_3R_{11}$, worin R_{11} jeweils Wasserstoff, ein Kation oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl ist; $-SR_{12}$, $-SO_2R_{12}$ oder $-OR_{12}$, worin R_{12} jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl ist; $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N^+R_{13}R_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-N^+R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-N^+R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-N^+R_{13}R_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ oder $-N(R_{12})-N^+R_{13}R_{14}R_{15}$, worin R_{12} die oben angegebenen Bedeutungen hat und R_{13} , R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, bedeuten, und

R_7 durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Hydroxyl, Sulfo, Sulfat, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl; $-CH_3$; C_3 - C_{18} -Alkyl; Cyano; F; Br, I; Nitro; $-COOR_{11}$ oder $-SO_3R_{11}$, worin R_{11} jeweils Wasserstoff, ein Kation oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl ist; $-SR_{12}$, $-SO_2R_{12}$ oder $-OR_{12}$, worin R_{12} jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl ist; $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N^+R_{13}R_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-N^+R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{13}R_{14}]_2$;

$-N(R_{12})-(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}; -N[(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2; -N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ oder $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$, worin R_{12} die oben angegebenen Bedeutungen hat und R_{13} , R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1-C_{18} -Alkyl, oder Aryl sind, oder R_{13} und R_{14} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, bedeuten.

32. Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- oder Bleichmittel, enthaltend

- I) 0 - 50 %, A) eines anionischen Tensids und/oder B) eines nichtionischen Tensids,
- II) 0 - 70 %, C) einer Buildersubstanz,
- III) 1 - 99 %, D) eines Peroxids
- IV) E) mindestens eine Metallkomplexverbindung der Formel (1) und/oder (1') der Ansprüche 25 - 28 in einer Menge, die in der Flotte eine Konzentration von 0,5 - 50, vorzugsweise 1 - 30 mg/l Flotte ergibt, wenn man der Flotte 0,5 bis 20 g/l des Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittels zusetzt, wobei die Prozentangaben jeweils Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels bedeuten, und
- V) Wasser bis 100 %.

33. Feste Zubereitungen, enthaltend

- a) 1 bis 99 Gew. % einer Metallkomplexverbindung der Formel (1) und/oder (1') der Ansprüche 25 - 28,
- b) 1 bis 99 Gew. % eines Bindemittels,
- c) 0 bis 20 Gew. % eines Umhüllungsmaterials,
- d) 0 bis 20 Gew. % eines weiteren Zusatzes sowie
- e) 0 bis 20 Gew. % Wasser.

34. Feste Zubereitungen gemäss Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Tabletten oder Granulate handelt.

Zusammenfassung

Verwendung von Metallkomplexverbindungen der Formeln (1) und/oder (1')



worin alle Substituenten die in den Ansprüchen definierten Bedeutungen haben,
als Katalysatoren für Oxidationen,
sowie neue Metallkomplexverbindungen und neue Liganden.

PCT Application
EP0311636

